

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jacques L. RONDEAU

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION AUX APPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA THERMOMETRIE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Septembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CHOPIN

J. BOUSQUET

} Examinateurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3^e)

1967

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jacques L. RONDEAU

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION AUX APPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA THERMOMETRIE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Septembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CHOPIN

J. BOUSQUET

} Examinateurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3°)

1967

THESES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

PAR M.

LEONARD DE MOYNE

DOCTEUR

EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

ET EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR M.

LEONARD DE MOYNE

DOCTEUR

CONTRIBUTION AUX APPLICATIONS ANALYTIQUES

DE LA THERMODYNAMIQUE



PROPOSÉE PAR LA FACULTE

DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

DE L'UNIVERSITE DE LYON

LE 10 MARS 1900

PAR M. LEONARD DE MOYNE

REÇU PAR LA FACULTE

DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

LE 10

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER .

Assesseurs

MM. L. DAVID
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral

MM. EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PEREZ	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire et théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C. S. U.
LEFEBVRE	Mathématiques

MM. PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie
PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCQ	Géologie générale
DAVID Jean	Biologie animale
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C. P. E. M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
MM. AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M
BRUN	Biologie animale
DELIAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité
FONTANGES	Physiologie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552609_0004

M. HUET

Chimie C. P. E. M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

" A Mon Maître

Monsieur le Professeur PÂRIS"

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON sous la direction de Monsieur le Professeur René A. PÂRIS.

Je ne saurais exposer ce travail sans exprimer ici toute ma gratitude à mon Maître ainsi que ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire, les conseils et la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches.

Ma reconnaissance et mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur CHOPIN et à Monsieur BOUSQUET Maître de Conférences qui ont bien voulu examiner mon travail et faire partie de mon jury.

Je remercie également la Société PECHINEY- SAINT-GOBAIN et en particulier ses Directeurs de Recherches, Messieurs MAIRE et GROSS. L'appui matériel que m'a accordé cette Compagnie m'a permis de mener à bien ce travail.

Mes recherches ont abouti grâce au concours permanent des techniciens de la Société SOLYREG qui ont construit l'appareillage et m'ont fait profiter de leur expérience en mécanique. Cette Société a eu la gentillesse de me fournir diverses photographies insérées dans ce travail et j'en exprime ma gratitude à ses dirigeants.

Je remercie aussi Messieurs LEGRAND et GALLET pour leur intéressante collaboration et leurs remarques pertinentes au cours de nos discussions sur la méthode thermométrique.

J'exprime également ma cordiale sympathie à tous mes camarades du Laboratoire et de l'Ecole de Chimie.

CHAPITRE I

GENERALITES

SUR L'ANALYSE THERMOMETRIQUE.

I - 1. - La Thermométrie, Méthode physicochimique d'analyse.

La Chimie Analytique a toujours été considérée, par les chimistes dignes de ce nom, comme l'auxiliaire indispensable de toute recherche fondamentale ou appliquée. Bien que n'ayant pu disposer pendant longtemps, que de techniques purement chimiques pour résoudre des problèmes de détermination qualitative et quantitative des espèces, l'analyse a cependant apporté à la synthèse l'information qui était indispensable pour édifier ce monument impressionnant que représentent nos connaissances chimiques.

Avec le développement des méthodes physiques et physicochimiques et surtout avec le perfectionnement et la commercialisation d'appareils dans ce domaine, les procédés d'analyse purement chimiques ont progressivement cédé la place à des techniques instrumentales généralement plus rapides, plus commodes, souvent plus précises. Ne conservant plus aujourd'hui que quelques traits de son ancien visage, la Chimie Analytique a vraiment l'allure d'une discipline totalement renouvelée et peut être considérée comme le carrefour où se rencontrent et s'entraident physiciens, chimistes et physicochimistes.

Parmi les méthodes instrumentales de la Chimie Analytique, les techniques électrochimiques sont depuis longtemps en usage et nous rappellerons, s'il en était besoin, qu'elles se rattachent toutes, de près ou de loin, à la loi de NERNST en déterminant une grandeur liée directement à la variation d'enthalpie libre ΔG d'une réaction.

Or l'une des contributions à cette variation d'enthalpie libre, se trouve être la variation d'enthalpie ou chaleur de réaction ΔH très facilement accessible. Manifestation éminemment tangible du phénomène, l'effet thermique fut même considéré prématurément par les fondateurs de la thermochimie, THOMSEN et BERTHELOT, comme une mesure de l'affinité, alors qu'on ne devait pas tarder à démontrer que celle-ci s'identifie au contraire à ΔG .

Or s'il n'est plus question à l'heure actuelle de confondre les deux premiers principes de la thermodynamique, il n'en reste pas moins que la détermination des chaleurs de réaction demeure une **préoc-**cupation parfaitement justifiée et continuellement perfectionnée . Indépendamment de la mesure absolue d'une telle grandeur, l'enregistrement de l'effet thermique ou d'une grandeur qui en dépend, lors d'une réaction ou d'une suite d'étapes réactionnelles, a été mis à profit depuis quelques décades pour étudier les phénomènes de façon qualitative ou quantitative .

En fait les titrages thermochimiques sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre que les déterminations calorimétriques . Dans une enceinte considérée comme adiabatique on peut en effet repé-
rer directement les variations d'enthalpie par les variations de température qui en découlent et la simple observation d'un thermomètre ou d'un instrument de repérage de température suffira à déceler les étapes d'une réaction ou le point équivalent d'un dosage . Et l'on comprend que se soient développées depuis une cinquantaine d'années environ, ces méthodes de titrages thermométriques venant compléter souvent de façon heureuse, l'arsenal des méthodes physicochimiques d'analyse .

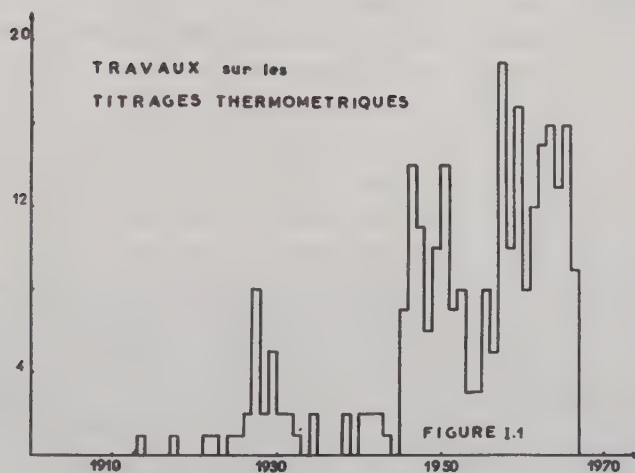
I - 2. - Les principales étapes du développement des titrages thermométriques.

Il semble que la première indication sur la possibilité d'un titrage thermométrique soit celle de BELL et COWELL en 1913 (14) . Ces auteurs préparaient des solutions de citrate d'ammonium en partant d'acide citrique et d'ammoniaque . Le point équivalent était déterminé par la fin de l'augmentation de la température de la solution . Avant eux, en 1910, HOWARD (76) avait suggéré l'utilisation à des fins analytiques la chaleur des réactions chimiques . Mais ni lui, ni RICHMOND et MERREY WETHER dans leurs études sur les oléums en 1917 (142) ne s'étaient affranchis de l'emploi du calorimètre .

Ce sont incontestablement DUTOIT et GROBET (42) qui jetèrent les bases des titrages thermométriques en montrant sur quelques réactions, comment on peut par une mesure calorimétrique très simplifiée, en suivre les étapes . Toutefois d'après ces auteurs, l'appareillage assez simple, constitué par un Dewar comme vase de réaction, une burette calorifugée et un thermomètre Beckmann au centième de

degré, ne conférait pas à la méthode une précision suffisante pour l'utiliser en analyse quantitative. Ce ne fut pas l'avis de MAYR et FISCH (108) qui indiquèrent clairement en 1929 les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir une bonne précision dans l'emploi des dosages thermométriques.

De nombreux chercheurs appliquèrent alors la méthode à la résolution de problèmes de dosages particuliers ou à la détermination des structures chimiques. Le graphique I. 1 témoigne de l'importance des publications effectuées dans le monde, pendant le quart de siècle qui suivit la communication de DUTOIT et GROBET.

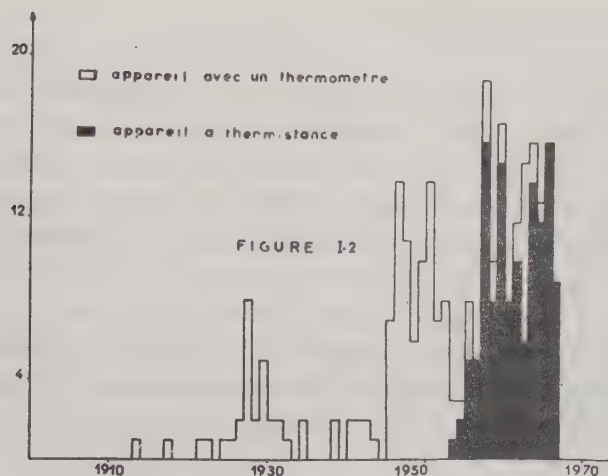


Il est regrettable que les usagers actuels de la méthode thermométrique ignorent ou qualifient d'historiques les études systématiques de MONDAIN-MONVAL et PÂRIS (112-14), SOMIYA (156-61), HALDAR (63-5) et autres parce que ces chercheurs utilisaient la technique de DUTOIT et GROBET, à savoir : vase de Dewar, la burette calorifugée et le thermomètre de Beckmann. La procédure était manuelle et discontinue. Après chaque addition de titrant la température était notée. Les élévations de température atteignaient dans certains cas quelques degrés, et il était nécessaire d'attendre environ trente à quarante secondes entre chaque addition de réactif, pour que la température soit bien stabilisée.

En 1941 MÜLLER (116) préconisa le remplacement du thermomètre Beckmann par un élément thermosensible. Il exposa la réalisation d'un appareillage avec deux thermopiles. Après l'apparition sur le marché des semi-conducteurs thermosensibles MÜLLER, STOLTEN et VOGEL (117) équipèrent un montage avec des thermistances mais ils ne publièrent jamais les résultats de leurs expériences.

LINDE, ROGERS et HUME (103) sont de ce fait en 1953 les premiers auteurs à avoir décrit en détail un appareil de dosage thermométrique permettant de détecter des variations de température très faibles. Il était alors possible de titrer des solutions diluées à des concentrations de 10^{-2} à 10^{-4} M. Le temps du dosage se trouvait réduit considérablement ainsi que les échanges de chaleurs parasites. L'enregistreur supprimait également le tracé fastidieux point par point de la courbe de titrage et augmentait les possibilités de la méthode. Aussi n'est-il pas surprenant de constater que le nombre des adeptes des titrages thermométriques se soit considérablement accru depuis 1953, surtout aux Etats Unis. Le graphique I, 2 témoigne de la progression des recherches dans ce domaine.

Vers 1956-1957 beaucoup d'appareils furent équipés d'une burette à piston motorisé dérivant du dispositif de LINGANE (105); celle-ci permettait de faire varier le débit de titrant avec une plus grande précision qu'avec la burette à écoulement par gravité. C'est vers cette époque également que ZENCHELISKY et SEGATTO (187) essayèrent d'améliorer la détermination du point équivalent en enregistrant les dérivées premières et secondes de la courbe de titrage. Pour cela ils amplifiaient la tension de sortie du point de mesure et l'appliquaient à un circuit de différentiation réalisé avec des résistances et des capacités.



En 1962 le premier appareil de titrage thermométrique est commercialisé aux Etats Unis par le Société AMINCO (2). Un peu plus tard un appareil plus perfectionné est construit par PRIESTLEY (136). Dans le montage de cet inventeur, la tension de sortie du pont de mesure est transformée électroniquement en une onde carrée de période égale à un multiple du titre. Un compteur démarre automatiquement au début du dosage et s'arrête au point équivalent.

Chaque auteur apporte ensuite aux montages et au mode opératoire de nombreuses variantes. Les plus intéressantes sont celles de TYSON, McCURDY et BRICKERS (173) qui effectuèrent des titrages avec un appareil différentiel. Celle de WASILEWSKI, PEI et JORDAN (177) qui injectent une microquantité de titrant en une seule fois et celle de GOYAN et JOHNSON (59) qui ajoutent le titrant à intervalles réguliers et par quantités déterminées.

Le Congrès de la Société Chimique américaine de 1957 (1) avait réservé une journée complète à l'audition des communications sur les dosages thermométriques et aujourd'hui le développement de cette méthode est tel que les auteurs de livres d'analyses révisent leurs éditions en ajoutant un chapitre entier consacré à la technique de

DUTOIT et GROBET (86 - 179 - 181).

I - 3. - Terminologie.

Les analyses volumétriques faisant appel à l'enthalpie des réactions ont été répertoriées dans la littérature chimique sous une multitude de noms . Avant 1954 le terme "titrage thermométrique" semble avoir été le seul utilisé . Mais la Commission de Nomenclature de la Division Analytique de la Société Chimique Américaine décida en 1952 (66) que l'adjectif thermométrique n'était pas approprié, sans toutefois suggérer d'autre terme . On voit alors apparaître dans les publications les expressions : titrage thermique (47), calorimétrique (56), enthalpique (89) ou thermochimique (87) , ainsi que thermovolumétrie (28), thermoanalyse (1).

A New York en 1957 au cours du Symposium sur les dosages Thermo- chimiques placé sous les auspices de la division de Chimie Analytique, une table ronde s'est réunie pour discuter du problème posé par la multitude des termes en usage . Aucune terminologie officielle ne fut adoptée après les échanges passionnés d'arguments, mais une majorité se dégagaa en faveur de l'expression primitive : " titrage thermométrique" .

En 1962 PENDERGRAST (131) utilisa pour la première fois le terme enthalpogramme pour désigner les courbes obtenues dans les dosages thermométriques de la même façon que polarogrammes qualifient celles obtenues en polarographie . Bien que l'expression enthalpogramme ne soit pas officielle, elle est d'un emploi commode et elle sera utilisée dans notre exposé . Il n'en est pas de même du terme enthalpimétrie utilisé par JORDAN, ALLEMAN et autres (87) et qui à l'heure actuelle fait double emploi avec celui de titrage thermométrique .

I - 4. - Principaux domaines d'application des titrages thermométriques.

En dehors des conférences de JORDAN (84) et HARMELIN (68) ou des mises au point de BARK (3) , JORDAN (85) et SNELDERS (155), il n'existe qu'une seule revue d'ensemble des titrages thermométriques. Dans celle-ci ZENCHEL'SKY (186) répertorie les principaux travaux effectués avec la méthode thermométrique entre 1913 et 1959 . Les recherches bibliographiques entreprises pour le présent travail nous

ont convaincu de la nécessité d'une nouvelle mise au point générale que nous publierons séparément et qui complètera le travail de ZENCHELSKY .

Les auteurs des communications sur les dosages thermométriques ont exploré tous les domaines de l'analyse, aussi bien pour les réactions de protolyse que pour les combinaisons d'ions, les réactions d'oxydo-réductions et les milieux non-aqueux . Les buts peuvent se classer en quatre groupes qu'il est possible de prévoir à partir du principe même des dosages thermométriques . La méthode générale d'analyse thermométrique peut se proposer l'un des quatre objectifs suivants :

1 - Lorsque les quantités de réactif sont connues ainsi que la réaction chimique, le titrage thermométrique conduit à la détermination de l'enthalpie de la réaction .

2 - Inversement à partir de la chaleur de réaction mesurée au cours d'un titrage, il est possible de connaître la quantité de réactif ajouté . C'est alors un titrage calorimétrique .

3 - La méthode permet de déterminer les coefficients d'une réaction inconnue et d'en caractériser les étapes éventuelles .

4 - Par la localisation du point équivalent d'une réaction, elle peut constituer une méthode d'analyse quantitative .

C'est ce dernier point qui a particulièrement retenu notre attention car il offre des perspectives intéressantes aux analystes . En effet lorsqu'une réaction de titrage correspond à une faible variation d'enthalpie libre ΔG , les méthodes de détermination du point équivalent basées sur cette grandeur seront très peu précises, voire impossibles . Par contre, il se peut très bien que pour cette même réaction, la variation d'enthalpie $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ soit nettement plus importante, du fait de la contribution entropique, et le titrage thermométrique devient possible . C'est ce qui se passe en particulier pour le dosage de l'acide borique par l'hydroxyde de sodium . JORDAN et DUMBAUGH (88) font, à ce sujet, remarquer que les valeurs de ΔG et ΔH étant respectivement les suivantes pour la neutralisation par la soude de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique on ne pourra s'attendre à un bon dosage potentiométrique que pour l'acide chlorhydrique ; les deux acides par contre peuvent être dosés thermiquement avec une précision du même ordre.

	ΔG Kcal/mole	ΔH Kcal/mole
$H_3 BO_3$	- 6	- 10,6
HCl	- 19,6	- 13

D'autres auteurs ont attiré l'attention sur la rapidité des dosages thermométriques.

C'est peut-être en recherchant une méthode rapide et précise pour doser les oléums qu'HOWARD (76) a effleuré la méthode thermométrique . Mais son souci de trouver un mode opératoire applicable par le personnel de son usine le conduisit à se rapprocher de la calorimétrie.

On est cependant obligé de constater qu'avant l'introduction de l'appareil enregistreur de LINDE ROGERS et HUME (103) pour les titrages thermométriques, les chimistes hésitaient beaucoup à faire usage d'une telle méthode en analyse qualitative .

DUTOIT et GROBET nous l'avons dit n'avaient pas cru aux possibilités de leur découverte à des fins analytiques et c'est en fait SOMIYA qui le premier l'exploite en analyse . Entre 1928 et 1932, il dosa successivement les mélanges d'acide acétique (156), d'anhydride et d'acide sulfurique (157) constituant les bains d'acétylation de la cellulose . Puis il s'attaqua aux déterminations des indices d'iode et d'acétyl des graisses et des huiles (159-60). Il étudia ensuite le dosage de l'eau dans l'acide acétique (158) le dosage des oléums et les mélanges ternaires eau-acide nitrique acide-sulfurique (161).

Si MAYR et FISCH (94) ne se sont pas préoccupés de dosages intéressant les fabrications industrielles, ils étudient par contre sur des exemples classiques la précision des titrages thermométriques . Ils doseront les ions sulfate comme DEAN et WATTS (35) et les halogénures comme DEAN et NEWCOMER (27), puis les ions calcium, barium, mercure avec l'oxalate d'ammonium, le plomb avec l'acide oxalique, l'acide arsénieux par le bromate de potassium, l'hypochlorite avec l'acide arsénieux et divers dosages avec le permanganate de potassium (103).

Avant la seconde guerre mondiale MOND N-MONVAL et PÂRIS (112-4) appliquèrent la méthode au dosage des acides faibles et aux réactions de neutralisation en général . Le cas de l'acide borique que l'on trouve parmi la liste des acides étudiés par ces auteurs est si caractéristique des possibilités de la méthode thermométrique en analyse que c'est l'exemple qui a été réétudié le plus souvent et qui sert de publicité pour la vente des appareils commerciaux .

Pratiquement tous les acides faibles courants ont été dosés par la méthode thermométrique et par des auteurs divers . Quant aux acides forts leur réaction de neutralisation avec les alcalis servent souvent de tests aux fabricants d'appareillages de moyens d'étalonnages pour des mesures thermochimiques .

Les dosages les plus intéressants pour les analystes sont ceux des mélanges d'acides ainsi que SOMIYA l'avait déjà montré . Les mélanges d'acides orthophosphorique, métaphosphorique et pyrophosphorique étudiés par PÂRIS et ROBERT (126) ainsi que les mélanges d'acide hypophosphoreux, pyrophosphoreux et orthophosphorique étudiés par PARIS et TARDY (127) constituent un exemple de résolution commode par la méthode thermométrique d'un dosage réputé jusque là difficile .

PÂRIS et ROBERT (126) ont étendu leur méthode à la détermination des mélanges d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique ainsi qu'aux mélanges d'acide pyrophosphorique et d'acide sulfurique .

MILLER et THOMASON (110) semblent avoir été les seuls avec CHATTERJI et GHOSH (28) à faire des tentatives de détermination simultanée des espèces d'un mélange acide . Les premiers ont dosé l'acide borique mélangé avec de l'acide sulfurique et les deux derniers ont déterminé avec une solution de soude les quatre aminoacides suivants : acide glutamique, acide aspartique glycine et alanine séparément et dans leurs mélanges . MILLER et THOMASON (109) ont également réussi à doser des acides en présence de cations hydrolysables à cause de la grande différence de la variation d'enthalpie entre les deux réactions . C'est ainsi qu'ils ont dosé l'acide fluorhydrique libre en présence de zirconium, l'acide sulfurique libre en présence de cuivre ou d'uranium et l'acide nitrique en présence de thorium .

Le dosage des cations a trouvé des adeptes parmi les usagers de la méthode thermométrique . Là encore beaucoup de publications doublent des résultats déjà communiqués . Les résultats de HUI-TSAI-WANG et LI-CHUN-HSU (78) sont analogues à ceux de MAYR et FISCH et de CHATTERJI . Tous les trois titrent le calcium avec une solution d'oxalate soluble .

LINDE, ROGERS et HUME (103) ont déterminé l'argent et le mercure avec de l'acide chlorhydrique . BENYAIR (16) dose le zinc et le cadmium par la soude . Il a également titré le mercure avec une solution d'ammoniaque tandis que PARIS et MONDAIN-MONVAL l'ont dosé avec des ions cyanures (112).

CHATTERJI (29) utilisa les dosages thermométriques pour titrer le calcium et le magnésium dans les dolomies . C'est un bel exemple d'analyse de minerai par une méthode rapide et précise . Après attaque de la roche, le fer, le titane, l'aluminium sont précipités par l'ammoniaque puis le calcium est dosé par les ions oxaliques et le magnésium par le sel microcosmique (phosphate d'ammonium et de sodium).

De la même façon CHATTERJI (30) dosa le cuivre et le zinc présents dans le laiton . Un premier dosage avec le mercurithiocyanate d'ammonium comme titrant donne la somme cuivre + zinc . Dans un deuxième dosage le cuivre est d'abord précipité par le thiocyanate d'ammonium en présence d'acide sulfureux et le zinc est titré seul comme ci-dessus .

BILLINCHAM (139), détermine le cuivre par iodométrie . Un excès d'iodure de potassium est ajouté à la solution contenant les ions cuivre et l'iode libérée et dosée avec une solution de thiosulfate de sodium . HRIVNAK et KOVAC (77) évaluent des quantités de cuivre de l'ordre de 3 à 6 % en utilisant la réaction avec le fer réduit . Parmi les dosages de cations par précipitation, il faut citer le dosage du thorium dans la monazite à l'aide d'une solution de pyrophosphate de sodium en milieu acide . Cette méthode a été mise au point par DUTT (43), au cours de ses études sur les complexes des terres rares .

Les méthodes volumétriques de dosage des cations, font de plus en plus appel aux réactions de complexation . Les complexes ont été très étudiés par la méthode thermométrique, mais peu de chercheurs ont essayé d'en déduire un procédé de dosage .

VARTAK et KABADI (174) ont utilisé la réaction entre le plomb et le nitrite de potassium pour doser le cation lourd . JORDAN et ALLEMAN (87) ont employé le sel tétrasodique de l'éthylène-diaminetétracétique pour titrer le plomb, le cadmium, le cuivre , le nickel, le calcium, le zinc, le cobalt et le magnésium.

PRIESTLEY SEBBORN et SELMAN (137) ont dosé les mêmes cations avec en plus le barium, l'argent, le cérium, l'étain, le chrome, l'aluminium, le beryllium, le strontium, le mercure, le manganèse et le fer .

PRIESTLEY (137) publie beaucoup d'enthalpogrammes de dosage de cations seuls ou en mélanges . Il a titré notamment un mélange de fer, aluminium, calcium, magnésium et barium avec une précision estimée à 0,5 %.

Les réactions d'oxydo-réduction ont également leur place dans les dosages thermométriques.

Depuis MAYR et FISCH le fer a été dosé par MÜLLER (116) avec le permanganate, par EWING (47) avec le bichromate et par JORDAN (84) avec les sels cériques . La liste des dosages effectués par BARTHEL et SCHMAHL (5) est assez exhaustive des possibilités des réactions d'oxydo-réduction, elle comprend le dosage du bichromate par le sel de Mohr dans un milieu sulfurique, inversement celui du sel de Mohr par le permanganate de potassium ou par le sulfate cérique . Le chlorure ferrique est dosé par l'iodure de potassium en milieu sulfurique . Le chlorure de titane et le chlorure cuivreux sont titrés par le bichromate en milieu chlorhydrique . L'iode est un titrant pour le thiosulfate et l'acide arsénieux .

Toute la thèse de GORDON (58) est consacrée à l'étude des réactions d'oxydo-réduction par thermométrie .

Les réactions de la chimie organique sont rarement quantitatives et rapides aussi la méthode d'analyse par titrage thermométrique ne s'applique-t-elle que plus difficilement sauf pour les réactions du type acide-base . SCHÄFER et WILDE (149) sont les inovateurs dans cette branche de la chimie en dosant les sulfamides aromatiques du type $R-SO_2 NH_2$. L'amide est mis en solution dans une lessive de soude et puis dosé par de l'hypochlorite de sodium . Comme le titre de l'hypochlorite varie, le titrant est étalonné à l'aide de la paratoluène-sulfamide dont les solutions sont stables . Par ce moyen les

auteurs ont dosé la benzène-sulfamine, l'ortho et le para sulfamido-benzoïque . La précision des dosages est de 1 % ce qui convient parfaitement pour les analyses des produits intermédiaires de la fabrication de la saccharine .

PÂRIS et VIAL (128) ont effectué l'analyse de composés conduisant aux diazoïques . Une première méthode consiste à verser sur le sel de diazonium de l'acide sulfanilique une solution de phénate, de naphtolate ou de crésolate de sodium . Une seconde manière inverse de la première, utilise le chlorure de diazonium de la paranitraniline comme titrant pour le dosage des phénates et un dérivé diazoté de la benzidine pour le dosage des naphtolates . Ces mêmes auteurs ont également dosé les mélanges de phénols par une réaction de neutralisation, après avoir effectué une bromation pour accroître l'acidité . Cette méthode a permis de séparer les mélanges phénol + métacrésol des mélanges ortho et paracrésol . HALDAR et PANDYA (65) ont également dosé les phénols quelques années après mais directement par les alcalis sans bromation préalable .

PARSONS (129) dosa le phénol et les acides des goudrons en milieu pyridinique par la potasse alcoolique . Au cours du Symposium de New York en 1957 PARSONS communiqua le dosage de la pyridine en présence d'ammoniaque du mercaptobenzothiazole, du sulfanilate de sodium par le nitrite de sodium et le naphtol par une réaction de copulation .

La réaction et le dosage sélectif de l'acide naphthalène-2-sulfonique en présence d'acide naphthalène-1-sulfonique et d'acide naphthalène disulfonique est réalisé par le procédé de LEIBMANN (101) qui consiste à utiliser le chlorhydrate de sulfanilamide comme titrant .

DRAGULESCU et POLICEC (39) ont étudié la neutralisation des bases faibles telles que la pipérazine, la chinidine et le cincanine par l'acide chlorhydrique . De la même manière l'éthylènediamine, l'éthanolamine, les amino-2-butanol-1, le méthyl-2-, amino-2-propanol-1, le méthyl-2- amino-2-propanediol 1-3, le trihydroxy-méthyl-aminométhane ont été titrés par l'acide chlorhydrique dans l'appareil différentiel de TYSON, McCURDY et BRICKER (173).

DAFTARY et HALDAR (34) ont dosé outre la pyridine et la nicotine, la méthylamine, l'éthylènediamine, la diéthylamine, l'aniline, l'orthotolidine et le méta-aminophénol . La partie la plus intéressante de leur publication concerne l'étude des mélanges binaires : éthylènediamine + pyridine ou aniline et diéthylamine + pyridine ou aniline ,

ainsi que les mélanges ternaires éthylènediamine ou diéthylamine + pyridine + aniline .

POPPER, ROMAN et MARCU (134) ont appliqué la méthode thermométrique aux deux réactifs organiques soufrés : le mercapto-2 anilino-5 thiodiazol - 1-3-4 et l'allylmonoamide de l'acide hydrazine-N-N'- bithiocarbonique . Dans cette communication les auteurs développent une méthode graphique de coordonnées obliques pour éliminer l'influence des processus secondaires sur l'effet thermique de neutralisation .

KORENMAN, SCHEINOVA, NIKOLAEV et ABRAMOV (94) ont titré l'aldéhyde salicylique en solution au moyen de la tétraméthylènediamine et le furfural avec le même titrant ou l'hexaméthylènediamine.

Bien souvent les dosages de la chimie organique ne peuvent être effectués en milieu totalement aqueux . Il faut soit ajouter un solvant hydrosoluble, soit opérer en milieu totalement anhydre . Cette technique des milieux non aqueux déjà bien développée en potentiométrie est encore plus facilement adaptable aux dosages thermométriques . Les expériences de SOMIYA constituent déjà des dosages en milieu non aqueux . Il en est de même du dosage de RICHMOND et EGGLESTON (141) pour la détermination de l'anhydride acétique avec l'aniline dans le toluène .

L'acide acétique a été un des premiers solvants utilisés pour les milieux non-aqueux en thermométrie . KEILY et HUME (90) ont dosé dans ce milieu diverses bases organiques faibles avec l'acide perchlorique . La diphenylamine, l'urée, l'acétamide .

FORMAN et HUME (51) opérèrent dans l'acétonitrile . Pour doser les bases faibles, l'acide bromhydrique dans l'acétonitrile est un bon titrant et la diphenylguanidine est utilisée pour le dosage des acides . Parmi les corps titrés, les espèces suivantes peuvent être relevées : la dibutylamine, diéthylamine, éthylamine, isopropylamine, éthyl-1-pipéridine, morpholine, pyridine, p-tolidine, p-chloraniline etc... ainsi que l'acide benzoïque, para et métachlorobenzoïque, paratoluïque, dichloracétique, trichloracétique etc ...

ZENCHEL'SKY et SEGATTO (187) dosent le chlorure stanneux dans le benzène avec le dioxanne, la morpholine et le tétrahydrofuranne et ZENCHEL'SKY, PERIALE et COBB (188) déterminent dans le nitrobenzène, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, le chlorure stanneux au moyen de dioxane . .

VAUGHAN et SWITHENBANK (175) emploient l'acétone comme milieu pour doser les acides carboxyliques (stéarique, benzoïque, oxalique, succinique, phtalique) les hydroxyacides (tartrique, citrique) les phénols, les acides phénols, les céto-énols et les imides etc ...

Dans les dosages en milieu non aqueux, il faut inclure celui des composés organo-métalliques qui sont très sensibles aux traces d'eau et qui nécessitent un milieu parfaitement anhydre .

La détermination des composés organo-métalliques au moyen des titrages thermométriques a été entreprise en 1962 ; auparavant toutes les méthodes étaient très complexes et peu rapides . Avec un appareil relativement élaboré HOFFMANN et TORNAU (74) ont étudié l'analyse des alcoyl-aluminiums . Le triéthylaluminium, l'hydruure de dipropyl-aluminium ou le chlorure de diethylaluminium sont dissous dans du cyclohexane titrés avec une solution de triéthylamine.

Outre cette réaction avec une amine tertiaire le dosage de l'hydruure de dipropylaluminium dans le cyclohexane avec le di-butyl-ether comme titrant est décrit ainsi que celui du triméthylaluminium en solution dans le benzène avec un titrant constitué par une solution de méthanol . La solvolysé est possible également avec l'alcool tertiobutylique et le cyclohexanol.

Plus récemment EVERSON (45) a effectué le dosage du butyllithium avec du butanol-n dans du toluène ou de l'heptane sec . L'appareillage d' EVERSON est simple et en dépit des précautions indispensables pour éliminer les traces d'humidité, la précision est de 1 % . Puis EVERSON et RAMIREZ (46) s'attaquèrent au problème du dosage des alcocylaluminium et du diéthylzinc . Leurs travaux ne doublent pas ceux d'HOFFMANN et TORNAU mais les complètent.

Parmi les applications particulières des titrages thermométriques, il faut mentionner les tentatives de DE LEO et STERN (37) pour déterminer les produits pharmaceutiques tels que l'aminophylline, la théophylline, le maléate de chlorophéniramine, le chlorhydrate de chloroprozamine, thiazide et la nicianamide .

De cette revue bibliographique, on peut conclure que les applications de la méthode thermométrique à l'analyse quantitative sont, à ce jour, déjà très variées . Le nombre des publications relatives aux autres domaines d'application à la thermométrie demeure cependant

plus important encore, comme en témoigne le schéma I.3..

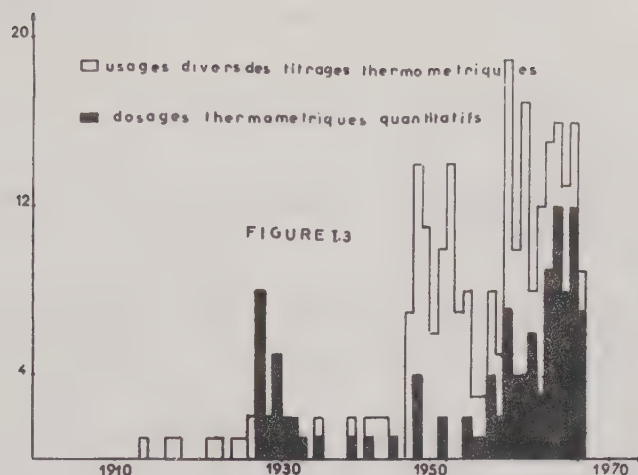


Figure I.3.

Dans le présent travail qui résume notre modeste contribution à l'analyse thermométrique, nous exposerons d'abord les bases théoriques de la méthode, puis nous décrirons l'appareillage que nous avons utilisé. Les quatre chapitres qui suivent seront consacrés à l'étude d'un certain nombre de dosages choisis en raison de leur intérêt pratique. Pour la plupart, nous avons pu montrer que la thermométrie apportait généralement une solution avantageuse à un problème analytique considéré comme difficile. Bien entendu ces solutions ne sauraient être considérées comme les plus définitives et des améliorations leur seront certainement encore apportées. Ce qui nous importait surtout était de montrer, par des exemples empruntés à des domaines d'analyse variés, que la méthode thermométrique ainsi que l'appareillage qui nous sert à la mettre en œuvre, peuvent aujourd'hui retenir l'attention des laboratoires analytiques au même titre que les techniques physicochimiques les plus classiques.

Les quatre chapitres exposant nos résultats expérimentaux ont respectivement pour contenu :

Chapitre III : Dosage thermométrique des acides.

Chapitre IV : Dosage thermométrique par formation de complexes.

Chapitre V : Dosage thermométrique des cations sodium, potassium, béryllium.

Chapitre VI : Dosage thermométrique de l'eau.

CHAPITRE II

THEORIE, APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE DES
DOSAGES THERMOMETRIQUES.

II - 1 - Etude théorique des courbes de titrages thermométriques.

La méthode analytique, connue sous le nom de "dosage thermométrique" consiste à verser une solution Y de titre connu dans une solution X à doser, en suivant, par un moyen quelconque, l'élévation de température du système placé dans des conditions adiabatiques.

Il est possible d'établir une correspondance biunivoque entre l'élévation de température T et le volume v de solution ajoutée. Cette relation peut s'exprimer par une fonction

$$T = \varphi (v)$$

S'il existe également une relation entre le volume versé et le temps t, la fonction précédente de variable v se transforme en une autre fonction de variable t

$$T = f (t)$$

Les points remarquables de ces fonctions marquent les étapes de la réaction utilisée pour le titrage. En effet le passage d'une étape à la suivante est en général indiqué par un changement de variation d'enthalpie entraînant l'apparition de brisures plus ou moins nettes sur les diagrammes représentant les fonctions

$$T = \varphi (v) \quad \text{et} \quad T = f (t)$$

L'explication de ces fonctions par une étude théorique du bilan énergétique d'un dosage thermométrique permettra de fixer les conditions expérimentales optima, et il sera alors possible de choisir un appareillage parmi ceux que l'on a décrits à la suite de LINDE, ROGERS et HUME (103) ou bien de concevoir un montage différent mieux adapté aux problèmes analytiques courants.

II - 1. 1. Détermination de la fonction $T = f (t)$

La détermination de la fonction $T = f (t)$ nécessite le calcul du bilan énergétique d'un dosage thermométrique. Dans le montage original de DUTOIT et GROBET (42) ou bien dans celui de LINDE ROGERS et HUME (103) le vase Dewar contenant la solution à titrer X dans laquelle le titrant Y est versé peut constituer un système isolé.

L'élévation de température observée est liée à l'énergie mise en jeu par la relation :

$$dT = \frac{1}{C(t)} \cdot W \cdot dt \quad (\text{II. 1})$$

où $C(t)$ est la capacité calorifique (il s'agit évidemment de la capacité calorifique à pression constante, désignée habituellement par C_p) du système à l'instant et W la variation totale d'énergie du système considéré. Cette énergie représente la somme algébrique des énergies partielles suivantes :

- W_1 : l'énergie de la réaction chimique.
- W_2 : l'énergie de dilution
- W_3 : l'énergie de mélange des deux solutions
- W_4 : l'énergie résultant de l'agitation mécanique
- W_5 : l'énergie correspondant aux pertes calorifiques.

Ces énergies partielles peuvent être évaluées en fonction d'autres grandeurs mesurables.

La réaction entre le titrant Y et le titré X développe une énergie qui dépend de la quantité de réactif introduit, c'est à dire du temps.

Soit $W_1 = W_{\text{react}}(t)$ cette valeur.

Le titrant Y a une molarité différente de celle de la solution X. Les dilutions des réactifs correspondent donc à une énergie qui est également fonction du temps soit :

$$W_2 = W_{\text{dil.}}(t).$$

Le titrant Y est à une température T_y qui peut être différente de la température T du système à l'instant t . Le titrant en conséquence apporte au système une énergie :

$$W_3 = -c_y (T - T_y) \frac{dv}{dt}$$

ou c_y est la capacité calorifique par unité de volume du titrant et dv/dt la vitesse d'écoulement du liquide.

L'énergie résultant de l'agitation mécanique

$$W_4 = W_{\text{rot}}$$

pourra, en régime stable, être considérée comme une constante dans le temps.

Entre le système et le laboratoire un échange de chaleur a lieu suivant la loi de Newton

$$W_5 = -C(t) k (T - T_1)$$

k est la constante de dissipation thermique et T_1 la température du laboratoire.

L'élévation de température étant généralement faible, il est possible de considérer la constante de dissipation thermique comme indépendante de la température dans le domaine de travail.

En remplaçant dans l'équation (II 1) W par la somme $W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5$ l'équation différentielle globale devient :

$$C(t) \frac{dT}{dt} = W_{\text{react}}(t) + W_{\text{dil}}(t) + W_{\text{rot}} - c_y (T - T_y) \frac{dv}{dt} - C(t) k(T - T_1) \quad (\text{II } 2)$$

II. - 1. 2. Détermination des conditions expérimentales.

En fixant dès à présent certaines conditions expérimentales, il est possible de simplifier cette équation différentielle,

Le débit avec lequel le titrant Y est ajouté peut être supposé constant. Cette condition est facilement réalisée avec une burette automatique.

La vitesse d'écoulement exprimée par dv/dt devient :

$$\frac{dv}{dt} = D \quad D : \text{constante dans le temps}$$

La température du titrant peut être considérée comme égale à celle du laboratoire à condition que le titrant soit préparé suffisamment longtemps avant le dosage

$$T_y = T_1$$

L'équation (II 2) devient alors

$$C(t) \frac{dT}{dt} = W_{\text{react}}(t) + W_{\text{dil}}(t) + W_{\text{rot}} - (T - T_1) \left[c_y D + k C(t) \right] \quad (\text{II } 3)$$

Cette équation linéaire a été intégrée par BARTHEL, BECKER et SCHMAHL (4) en fixant comme conditions initiales $T = T_0$ pour $t = 0$ et en remarquant que la variation de capacité calorifique du système durant l'addition du titrant s'écrit :

$$C(t) = C_0 + c_y D t \quad (\text{II } 4)$$

ou C_0 est la capacité calorifique au temps $t = 0$, on obtient alors :

$$C(t) T - T_0 = e^{-kt} \int_0^t \left[W_{\text{react}}(t) + W_{\text{dil}}(t) \right] e^{kt} dt - c_y (T_0 - T_1) D t + \left[1 - e^{-kt} \right] \left[\frac{W_{\text{rot}}}{k} - C_0 (T_0 - T_1) \right] \quad (\text{II } 5)$$

Si dans le vase Dewar aucune réaction n'a lieu par suite de l'absence de titrant la température atteinte par le système est T et peut être calculée

Avec l'équation (II 5)

$$C_o(T' - T_o) = \left[1 - e^{-kt} \right] \left[\frac{W_{rot}}{k} - C_o(T_o - T_e) \right] \quad (II\ 6)$$

En retranchant l'équation II 6 de l'équation II 5, on obtient l'équation (II 7) qui ne contient plus les termes :

$$\frac{W_{rot}}{k} \quad \text{et} \quad C_o(T_o - T_e)$$

$$C(t) [T - T_o] - C_o(T' - T_o) = e^{-kt} \int_0^t [W_{react}(t) + W_{dil}(t)] e^{kt} dt - c_y(T_o - T_l)Dt \quad (II\ 7)$$

et, en tenant compte de la relation (II 4), l'équation précédente se simplifie

$$(C_o + c_y Dt) [T - T_o] - C_o [T' - T_o] = e^{-kt} \int_0^t [W_{react}(t) + W_{dil}(t)] e^{kt} dt - c_y Dt(T_o - T_l) \quad (II\ 8)$$

soit

$$C_o(T - T') = e^{-kt} \int_0^t [W_{react}(t) + W_{dil}(t)] e^{kt} dt - c_y Dt(T - T_l) \quad (II\ 9)$$

Cette opération mathématique qui élimine les effets thermiques apportés par l'agitation mécanique et les pertes calorifiques peut être transposée sur le plan expérimental. Il suffit de mesurer l'élévation de température d'un système où s'effectue le dosage par rapport à un système témoin dans lequel on n'ajoute pas de titrant.

Il est également possible d'évaluer l'énergie de dilution en faisant quelques approximations qui se trouveront justifiées par les conditions expérimentales. Dans un dosage thermométrique il y a intérêt à ne pas

trop modifier la capacité calorifique du système par variation importante du volume de la solution à doser. Il ne faut donc pas trop ajouter de titrant. En opérant avec un titrant notablement plus concentré que la solution à doser, le volume de titrant nécessaire sera minime. C'est une condition qui figure dans tous les modes opératoires mais elle permet en outre de faire une approximation pour calculer la chaleur de dilution. En effet la dilution du titrant concentré Y dans le titré X s'accompagne d'une chaleur de dilution ; par contre celle due à la dilution de X dans Y peut être considérée comme négligeable.

Il est évident que la chaleur de dilution de Y dans X est proportionnelle à la concentration et au débit. Si ΔH_{dil} est la chaleur molaire de dilution et y la molarité du titrant

$$W_{dil}(t) = -\Delta H_{dil} D. y \quad (II\ 10)$$

et

$$\begin{aligned} \int_0^t W_{dil}(t) e^{kt} dt &= \int_0^t -\Delta H_{dil} D y e^{kt} dt \\ &= -\Delta H_{dil} . y . D . \int_0^t e^{kt} dt \\ W_{dil}(t) e^{kt} dt &= -\Delta H_{dil} y . D . \left(\frac{e^{kt} - 1}{k} \right) \quad (II\ 11) \end{aligned}$$

L'évaluation du terme $W_{react}(t)$ de l'équation (II 9) présente plus de difficulté, plusieurs cas sont en effet à considérer :

II. 1. 2. 1 - La réaction de titrage est quantitative



C'est par exemple le cas de nombreuses réactions de neutralisation. Dans ce cas $W_{react}(t)$ est indépendant du temps et proportionnel à l'enthalpie de réaction.

$$W_{react}(t) = - D. y. \Delta H_{react} \quad (II\ 12)$$

ou ΔH_{react} est l'enthalpie molaire de la réaction et y la molarité du titrant.

En intégrant

$$\int_0^t W_{\text{react}}(t) e^{kt} dt = \int_0^t -Dy \Delta H_{\text{react}} e^{kt} dt$$

$$= -Dy \Delta H_{\text{react}} \left(\frac{e^{kt} - 1}{k} \right) \quad (\text{II } 13)$$

L'équation globale du dosage thermométrique devient :

$$C_o (T - T') = \left(\frac{e^{-kt} - 1}{k} \right) Dy \left[\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}} \right] - c_y Dt (T - T_1) \quad (\text{II } 14)$$

ou

$$C_o (T - T') = \frac{1 - e^{-kt}}{k} \left[\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}} \right] Dy - c_y Dt (T - T_1) \quad (\text{II } 15)$$

Et, en effectuant un développement limité de l'expression $(1 - e^{-kt})$ jusqu'au terme du premier ordre

$$\frac{1 - e^{-kt}}{k} = \frac{1}{k} (1 - 1 + Kt) \quad \# t$$

on obtient :

$$C_o (T - T') = - \left[\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}} \right] Dy t - c_y Dt (T - T_1) \quad (\text{II } 16)$$

Si le dosage est effectué à température ambiante et si les solutions à titrer sont au départ à une température sensiblement égale à celle du laboratoire la différence $T - T_1$ est faible et le terme $-c_y Dt(T - T_1)$

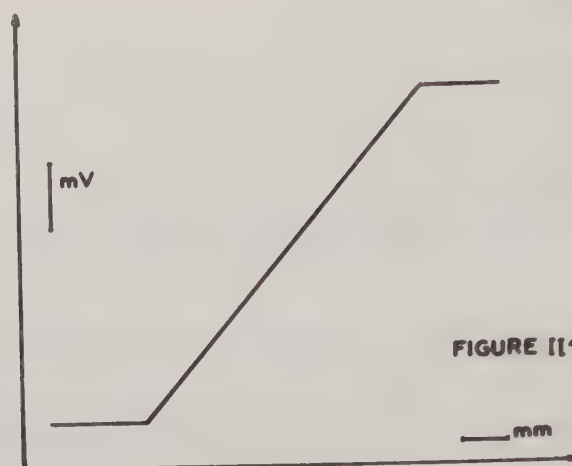
peut être négligé devant le terme $(\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}})$

L'équation se simplifie encore et devient :

$$C_o (T - T') = - \left[\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}} \right] D \cdot y \cdot t \quad (\text{II } 17)$$

L'élévation de température est alors proportionnelle au temps de réaction

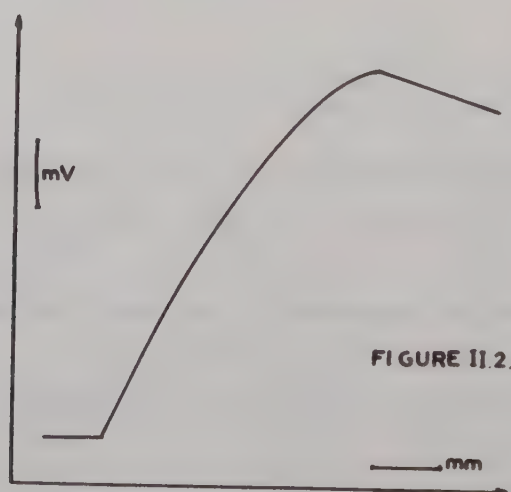
et l'enthalpogramme correspondant aura l'allure de la figure II. 1.



Ce cas idéal, qui permet les dosages les plus précis n'est cependant pas souvent réalisé même pour les réactions de neutralisation. En général, le terme $c_y (T - T_1) Dt$ ne peut être négligé devant :

$(\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}})$ dans l'équation (II 16) l'allure de la courbe de titrage dépend du titrant (valeur de c_y) et de la réaction (élévation totale de température).

Comme la différence $T - T_1$ augmente généralement au cours du titrage la différence $T - T'$ décroît et la courbe représentant l'élévation de température au cours du dosage s'incurve comme l'indique la figure (II. 2.)



Ce type d'enthalpogramme est très fréquent. Pour avoir une idée approximative de l'allure de la courbe, il est possible de confondre T_1 avec T' . Cela revient à dire que la température dans le récipi-
 1
 ent témoin reste voisine de celle du laboratoire.

L'équation II. 16 devient :

$$\left[C_o + c_y Dt \right] (T - T') = - \left[\Delta H_{dil} + \Delta H_{react} \right] D.y.t \quad (II. 18)$$

d'ou

$$T - T' = \frac{- \left[\Delta H_{dil} + \Delta H_{react} \right] D.y.t}{C_o + c_y Dt} \quad (II. 19)$$

L'enthalpogramme sera alors constitué par une portion de fonction homographique, la pente de la tangente à l'origine ayant pour valeur :

$$\left(\frac{d(T-T')}{dt} \right)_{t=0} = \frac{\left[\Delta H_{dil} + \Delta H_{react} \right] D.y}{C_o} \quad (II. 20)$$

C'est la pente de la droite constituant l'enthalpogramme idéal déjà considéré.

L'ordonnée de l'asymptote de cette fonction sera

$$\frac{- \left[\Delta H_{dil} + \Delta H_{react} \right] y}{c_y}$$

et sa position dépend de la valeur de y et de c_y

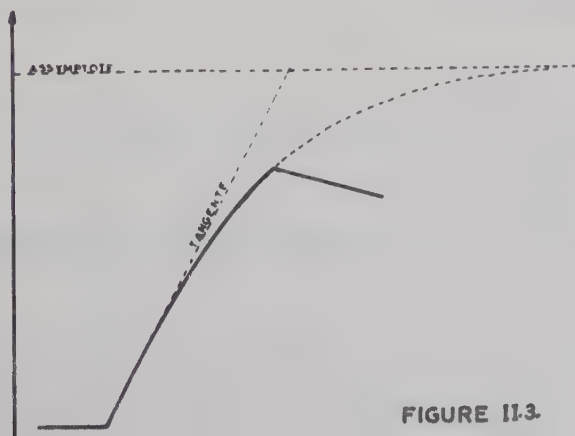


FIGURE 11.3.

La différence d'ordonnée des points de la courbe ainsi calculée et ceux de l'enthalpogramme idéal est égale à

$$\frac{-y D^2 c_y \left[\Delta H_{\text{dil}} + \Delta H_{\text{react}} \right] t^2}{C_o (C_o + cy Dt)}$$

qui est une fonction croissante avec le temps.

II. 1. 2. 2. La réaction de titrage n'est pas quantitative

Dans la majorité des cas, les réactions mises en œuvre pour les analyses thermométriques sont équilibrées



$W_{\text{react}}(t)$ n'est plus alors une fonction indépendante du temps.

Pour intégrer l'expression :

$$\int_c^t W_{\text{react}}(t) e^{kt} dt$$

il faut expliciter la relation $W_{\text{react}}(t)$ et le temps.

Si ΔH_{xy} est l'enthalpie molaire de formation du composé XY

$$W_{\text{react}}(t) = - \Delta H_{xy} \frac{d(xy)}{dt} \quad (\text{II } 21)$$

ou xy est la concentration en produit XY formée.

Mais du fait de l'équilibre, il existe entre les concentrations de X, Y et XY la relation

$$K = \frac{[xy]}{[x][y]} \quad (\text{II } 22)$$

expression approximative de la loi d'action de masse, mais suffisante pour notre calcul.

En combinant (II 21) et (II 22) il vient

$$W_{\text{react}}(t) = - \Delta H_{xy} \frac{d}{dt} ([x] [y] K) \quad (\text{II } 23)$$

La concentration en titrant Y à l'instant est égal à la quantité de titrant ajouté diminué de la quantité combinée sous forme de XY

$$[y] = D_{yt} - [xy] \quad (\text{II } 24)$$

$$[y] = D_{yt} - K [x] [y] \quad (\text{II } 25)$$

$$[y](1 + K [x]) = D_{t, y} \quad (\text{II } 26)$$

$$[y] = \frac{D_{t, y}}{1 + K [x]} \quad (\text{II } 27)$$

d'où la valeur de $W_{\text{react}}(t)$

$$W_{\text{react}}(t) = - \Delta H_{xy} \frac{d}{dt} \left(\frac{D_{yt} K [x]}{1 + K [x]} \right) \quad (\text{II } 28)$$

Pour établir les équations précédentes nous n'avons fait appel qu'à la loi d'action de masse en admettant que les équilibres sont toujours atteints très rapidement. C'est d'ailleurs seulement dans le cas de réactions rapides que nous pouvons appliquer la méthode thermométrique avec l'appareillage que nous décrirons plus loin.

Si l'on désirait développer plus avant l'expression (II 28), il faudrait connaître la relation entre la concentration $[x]$ et le temps t ; PAPOFF, TORSI et ZAMBONIN (123) qui ont essayé d'intégrer une équation différentielle analogue pour le cas général, ont en partie résolu le problème, mais leur équation finale comporte une intégrale difficilement calculable, autrement que par une méthode graphique.

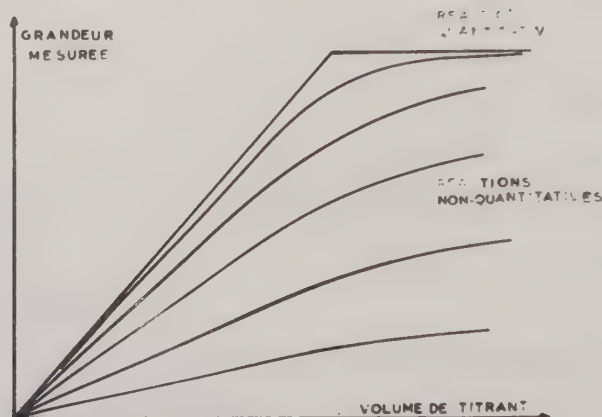
Dans le cas d'un équilibre, l'expression représentant les variations de la température en fonction du temps, n'a pas encore de forme intégrée, même en supposant connues la constante d'équilibre thermodynamique et la concentration à l'origine des temps.

Toutefois, il est possible d'avoir une idée de la forme des courbes de titrage d'après les considérations suivantes.

II. 1.2.2. 1. - Analogie avec les courbes de titrages linéaires.

L'étude théorique de la réaction quantitative a montré qu'en l'absence des phénomènes de dilution et de pertes calorifiques, l'élévation de température est donc fonction linéaire de la concentration. CHARLOT et GAUGUIN (31) ont étudié en détail ce genre de courbes, pour divers types de réactions.

Le graphique de la figure II.4. suivant résume leurs conclusions



II. 1.2.2. 2. - Aspect de la courbe lorsque K a une valeur élevée.

Une réaction sera d'autant mieux utilisable à des fins analytiques qu'elle sera plus quantitative c'est à dire que sa constante d'équilibre sera plus élevée.

Si nous remarquons alors, que dans l'expression II. 28 on peut assimiler $1 + K [x]$ à $K [x]$ lorsque K est suffisamment élevé et qu'on se place assez loin du point équivalent, cette équation II. 28 redevient identique à l'équation II. 12 c'est à dire que la courbe de titrage, dans les positions suffisamment éloignées du point d'équivalence, sera confondue pratiquement avec celle de la réaction considérée comme quantitative. Cette conclusion autorise donc dans de tels cas à déterminer le point équivalent par extrapolation graphique, en prenant donc l'intersection des segments de droites qui se confondent avec la courbe de titrage en dehors de la région du virage. (fig. II. 5.)

II. 1.2.2. 3. - Pente de la tangente à l'origine

Le terme $W_{\text{react}}(t)$ intervient dans l'expression de la pente de la tangente à la courbe de titrage obtenue en dérivant l'équation générale II. 9

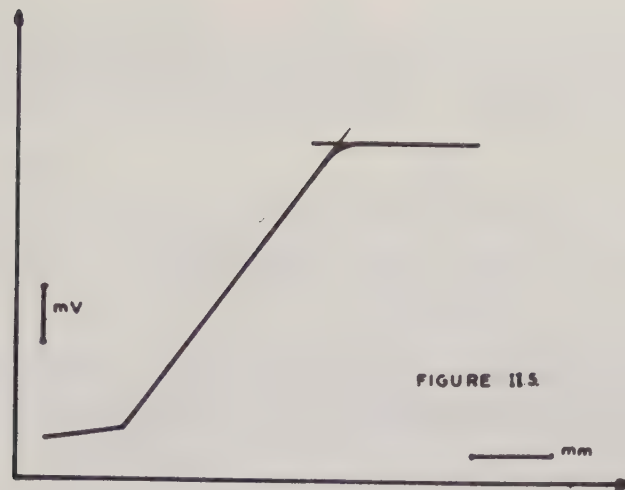


Figure II. 5.

on obtient

$$\frac{d(T-T')}{dt} = \frac{1}{C_o} \left[W_{\text{react}}(t) + W_{\text{dil}}(t) \right] - \frac{c_y D}{C_o} (T-T_L) \quad \text{II. 29}$$

En remplaçant alors dans cette équation, les termes $W_{\text{react}}(t)$ et $W_{\text{dil}}(t)$ par leurs valeurs tirées respectivement des équations II. 28 et II. 10, on peut écrire

$$\frac{d(T-T')}{dt} = \frac{1}{C_o} \left[-\Delta H_{xy} \frac{d}{dt} \left(\frac{Dyt \cdot K[x]}{1 + K[x]} \right) - \frac{\Delta H_{\text{dil}} Dy}{C_o} - \frac{c_y}{C_o} D (T - T_1) \right] \quad \text{II. 30}$$

ou encore

$$\frac{d(T-T')}{dt} = \frac{1}{C_o} \left[-\Delta H_{xy} Dy \left(\frac{K[x]}{1 + K[x]} \right) - \Delta H_{xy} Dyt \frac{d}{dt} \left(\frac{K[x]}{1 + K[x]} \right) \right] - \frac{\Delta H_{\text{dil}} Dy}{C_o} - \frac{c_y D (T-T_1)}{C_o} \quad \text{II. 31}$$

Pour résoudre cette équation en n'importe quel point de la courbe, il faudrait encore ici connaître la relation entre x et t . Par contre à l'instant initial ou la concentration de x est x_0 , on peut faire ce calcul

$$\frac{d(T-T_1)}{dt} = \frac{-Dy}{C_0} \left[\Delta H_{xy} \frac{K [x_0]}{1 + K [x_0]} + \Delta H_{dil} \right] \frac{-c_y D (T-T_1)}{C_0} \quad \text{II. 32}$$

On voit donc que la valeur de la pente de la tangente à l'origine dépend de la concentration initiale, ce qui n'était pas le cas pour la réaction quantitative.

La fonction $\frac{K [x_0]}{1 + K [x_0]}$ est une expression homographique dont les variations en fonction de x_0 sont représentées par la figure II. 6

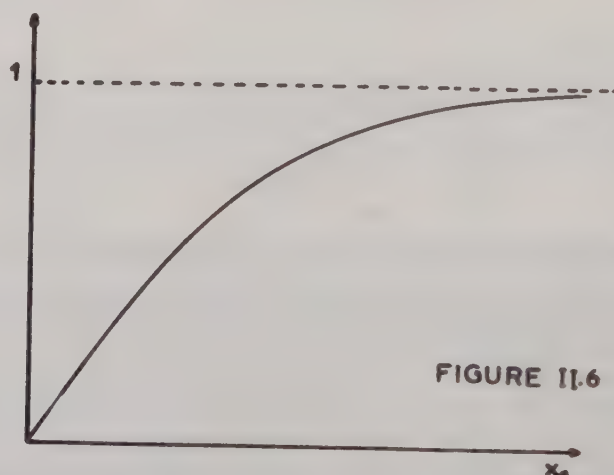


FIGURE II.6

Il est clair que la valeur de la pente de la tangente à l'origine décroît quand la valeur de x_0 décroît toutes les autres conditions étant égales par ailleurs.

En première approximation, il est possible d'admettre qu'il en sera de même au voisinage du point équivalent ou la concentration du composé X décroît de façon régulière et qu'au voisinage de ce point la pente de la tangente diminuera. Les enthalpogrammes présenteront donc une courbe qui est fonction de la valeur de K à laquelle se superposeront les

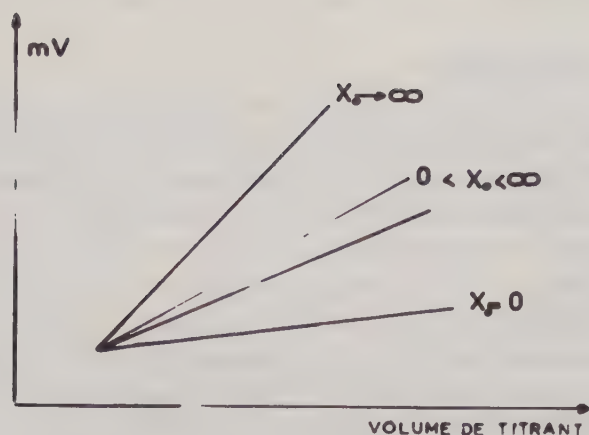


FIGURE II.7

Figure II. 7.

déformations dues aux autres phénomènes parasites déjà envisagés (dilutions, pertes, calorifiques etc...)

II. 1. 3. -

En conclusion de cette discussion mathématique des courbes de titrage nous retiendrons que s'il est possible d'en prévoir l'allure d'après les caractéristiques de la réaction envisagée, il apparaît pour l'instant bien prétentieux d'en vouloir calculer les points avec précision. Pour être fixé sur la possibilité d'un dosage thermométrique mettant en œuvre une réaction donnée, le recours à l'expérimentation est plus expéditif et plus sûr qu'un calcul prévisionnel. Ceci explique la part faite à l'expérience dans le présent travail ; l'étude théorique de la forme enthalpogramme n'en constitue qu'une introduction générale.

II 2 Appareillage

II 2. 1. - Généralités

Comme nous l'avons rappelé dans notre introduction, la méthode thermométrique n'a vraiment pris place dans l'arsenal des techniques analytiques qu'au moment où sont devenues disponibles de bonnes thermistances commerciales. Se substituant aux appareils à thermomètre de DUTOIT et GROBET (42) et de leurs successeurs, le dispositif à thermistance de LINDE, ROGERS et HUME (103) ouvrait une voie tentante pour la construction de thermotitrimètres et, en 1962, apparaissait le premier appareil commercial sous le nom de "Titra-Thermomat", fabriqué par l'AMERICAN INSTRUMENT COMPANY (AMINGO) selon le brevet américain 3.160 477 de WASILEWSKI (176). En 1966 le BUYER GUIDE d'ANALYTICAL CHEMISTRY mentionne quatre sociétés américaines ou japonaises qui commercialisent des appareils analogues et les brevets provisoires de PRIESTLEY (136) et autres inventeurs ne tarderont à fournir aux usagers éventuels des dispositifs encore plus élaborés.

Au début de la présente étude, le prix du seul appareil disponible, le Titra-Thermomat d'AMINCO était relativement élevé en Europe. Ce modèle ne comporte qu'un seul récipient de titrage et deux thermistances : l'une pour mesurer la température du titrant et l'autre pour détecter l'élévation de température au cours d'un dosage. Les perturbations causées par les différences de température entre titrant et titré peuvent être réduites en utilisant une résistance chauffante incorporée à l'appareil mais non pas les chaleurs dues aux dilutions, aux pertes calorifiques et à l'agitation mécanique.

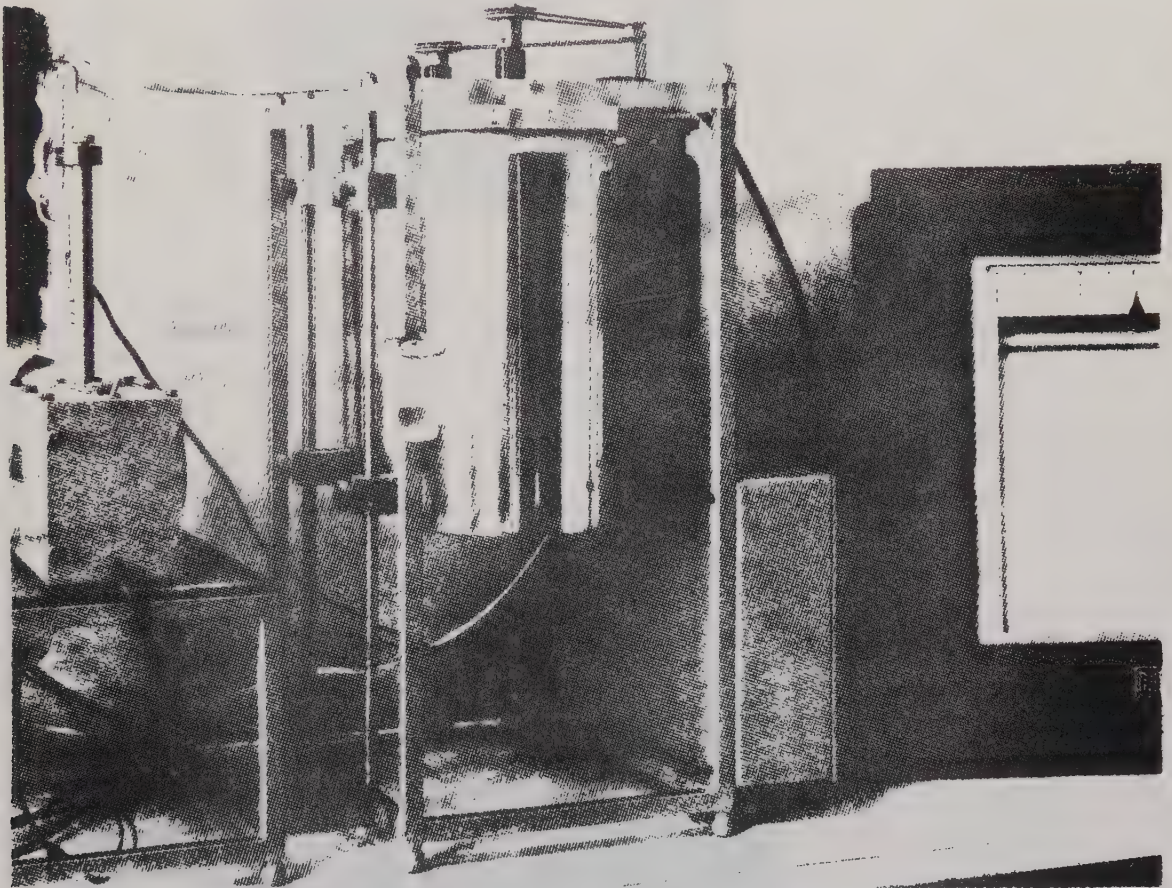
L'appareil que nous avons nous même utilisé dans cette étude a été réalisé par la société SOLYREG selon les indications fournies par le Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lyon et grâce à une mise au point à laquelle ont participé plusieurs membres de cette équipe de recherche. L'objectif a été la construction d'un appareil simple, robuste, d'une manipulation aisée et d'un prix abordable pouvant être utilisé indifféremment comme instrument de recherche pour l'étude des réactions ou comme thermotitrimètre de routine dans les analyses industrielles.

Rappelant dans son principe le dispositif de LINDE ROGERS et HUME notre appareillage comportait quatre parties essentielles.

a - Une burette automatique

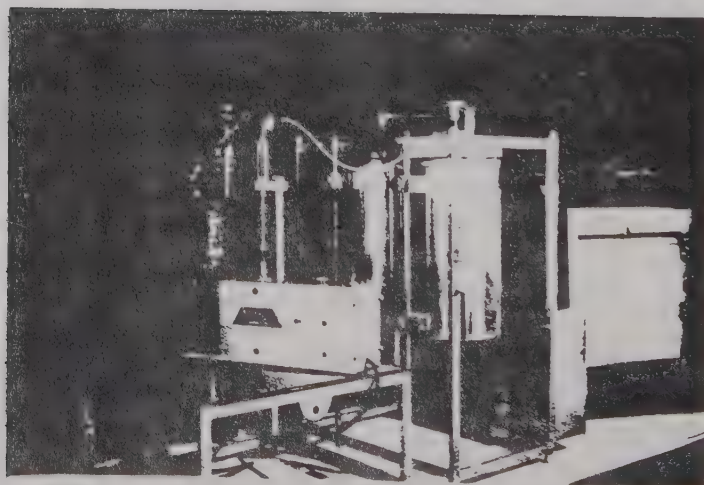
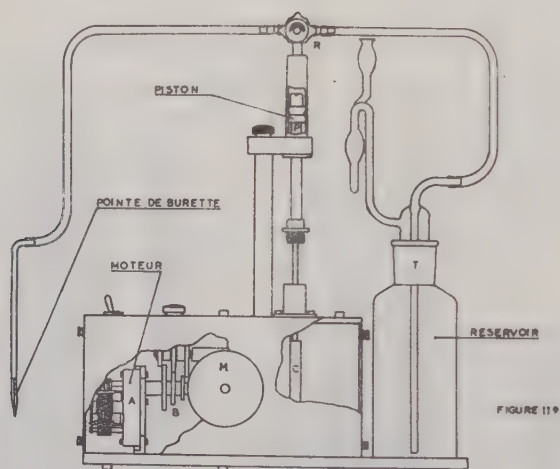
- b - une enceinte adiabatique
- c - deux thermistances et un pont de mesure
- d - un potentiomètre enregistreur.

La photographie II. 8. en donne une vue d'ensemble et il n'est pas sans intérêt de donner quelques détails sur les divers constituants de l'appareil, ne serait-ce que pour le situer parmi les divers thermotitrimètres que proposent la littérature et le commerce.



II. 2. 2. - Burette automatique.

Cet organe qu'utilisent habituellement tous les dispositifs de titrimétrie automatique permet de verser dans une solution donnée un réactif en continu selon un débit rigoureusement constant dans le temps. Le modèle de burette construit par la Société SOLYREG pour équiper l'appareil dérive des conceptions de LINGANE et JORDAN et ALLEMAN le schéma de la figure II. 9 et la photographie II. 10 en donnent une représentation.



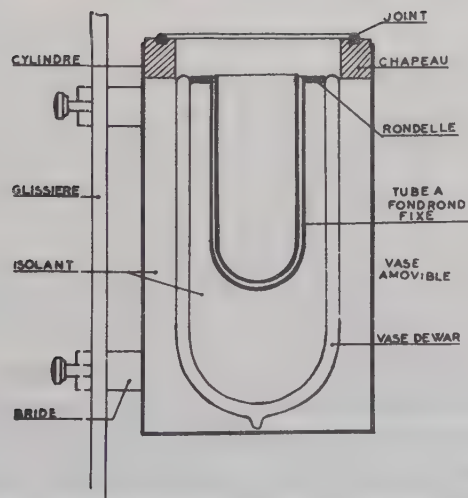
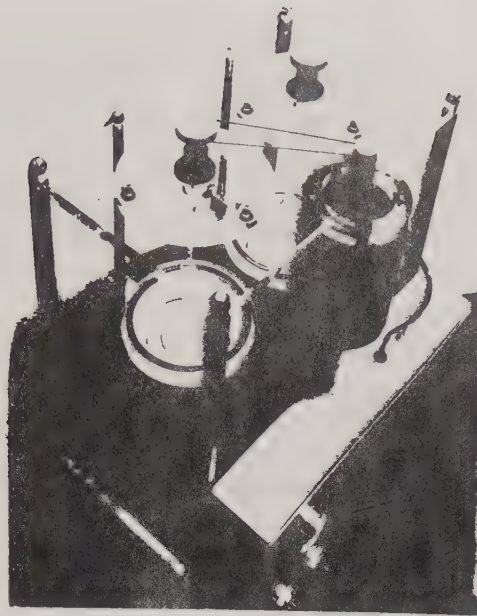


FIGURE 11.12.

Un moteur SAPMI synchrone A fait avancer par l'intermédiaire d'un jeu d'engrenages B et d'une crémaillère C un piston de chlorure de polyvinyle ou de téflon P dans une seringue en Pyrex de 10 millilitres placée verticalement. Le remplissage de la seringue avec le titrant est faite par la manœuvre du bouton molleté M. La transmission à friction dont est équipé le moteur ne nécessite pas le débrayage du système d'engrenages. Ces derniers constituent une boîte à vitesses rudimentaire dont les 3 rapports permettent de choisir pour le titrage entre les trois débits suivants : 0,08 ml/min, 0,32 ml/min, 0,16 ml/min.

Les tubes de connexion entre le robinet à 3 voies R surmontant la seringue, le réservoir à titrant T et l'enceinte de titrage sont en versilic pour les solutions aqueuses ou en isoversinic pour les solvants organiques. Un tube capillaire de 5 mm de diamètre et long de 15 cm, constitue la pointe de la burette.

Les utilisateurs de burette automatique font souvent un étalonnage en pesant la quantité d'eau écoulee pendant un temps déterminé. Des mesures analogues ont permis de vérifier la constance du débit pour une solution titrante donnée mais l'étalonnage absolu de la burette automatique n'a jamais été effectué.

II 2. 3. - Enceinte adiabatique de titrage

L'enceinte adiabatique de titrage constitue la partie la plus originale de l'appareillage. Elle diffère dans sa conception de beaucoup d'appareils construits ou utilisés par les analystes pour les titrages thermométriques, ceux-ci ne comportant généralement qu'un seul récipient isolé, à l'exception des appareils permettant des mesures différentielles.

Il est aisé de voir sur la photographie II 11, que le titrimètre construit selon les plans du laboratoire par la Société SOLIREG comporte deux récipients identiques. L'étude théorique des courbes de titrage a en effet mis en relief les avantages que l'on pouvait retirer d'un montage semi-différentiel. Le schéma de coupe de l'un des récipients montre clairement que le vase Dewar de deux litres est placé dans une enveloppe cylindrique en acier inoxydable. De la vermiculite ou du polystyrène expansé maintient et isole ce Dewar dans son enveloppe. A l'intérieur du vase Dewar se trouve un récipient en verre Pyrex de 0,5 litre environ. L'espace compris entre ce récipient et la paroi du Dewar est rempli également des mêmes matériaux isolants. Les solutions à titrer sont placées dans un récipient en verre qui s'ajuste exactement dans le précédent.

Les deux cylindres sont mobiles sur un axe vertical et viennent s'appliquer contre une plaque de plexiglass. Ce couvercle constitue la partie supérieure du titrimètre et porte le dispositif d'agitation des solutions. Un seul moteur assure l'entraînement des deux pales d'agitation, par l'intermédiaire de deux courroies et de deux poulies. L'agitation de 600 tours/minute environ est suffisante pour homogénéiser les solutions même en présence de précipités.

Sur le couvercle, au dessus de chaque récipient cylindrique sont percés des trous pour permettre le passage des thermistances et de la pointe de la burette. L'ensemble symétrique des deux récipients cylindriques est complété sur le devant par une boîte rectangulaire renfermant le pont de mesure.

II 2. 4 . - Pont de mesure à thermistances

Le pont de mesure à thermistances constitue la troisième partie de l'appareillage et forme en quelque sorte le "cœur" du montage. Dans un titrage thermométrique, il faut un détecteur très sensible pour apprécier les petites différences de température entre le récipient témoin et le récipient où le dosage a lieu. Il ne s'agit pas de faire une mesure absolue ou exacte de température comme en calorimétrie mais de suivre avec une sensibilité suffisante les variations au cours du temps.

L'organe détecteur qui convient le mieux à ce type de mesure de température est la thermistance. Si cette dernière est montée dans un pont de Wheatstone sa sensibilité est encore accrue. Les défauts des thermistances n'apparaissent pas dans une mesure relative. Effectivement depuis LINDE, ROGERS et HUME (103) les appareils de titrage thermométrique n'utilisent pratiquement que des thermistances. Il est exceptionnel de rencontrer des montages employant des thermocouples.

Chaque constructeur adopte un circuit électrique de mesure particulier mais qui a toujours un pont de Wheatstone pour élément de base. Dans l'appareil construit par SOLYREG le circuit est exempt à dessein, de toute complication. C'est un pont de Wheatstone alimenté par une source de tension continue et dont deux branches adjacentes sont deux thermistances. Le déséquilibre de ce pont est transmis à un potentiel

tiomètre-enregistreur.

La constitution du circuit électrique et l'étude de sa réponse en fonction de la température, nécessite le choix parmi les modèles existant dans le commerce, du couple de thermistances convenant le mieux à une mesure de température en milieu liquide.

II. 2. 4. 1. - Thermistances

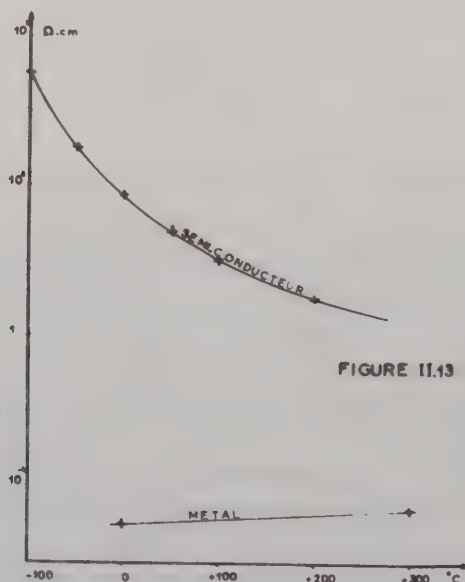
Rappelons que les thermistances sont des semi-conducteurs dont la résistance R en fonction de la température T peut être représentée avec une bonne approximation, par la formule

$$R = a. \exp. \frac{b}{T}$$

ou a et b sont des constantes positives, indépendantes de la température alors que pour un métal la relation entre la résistance et la température est de la forme:

$$R = a T$$

La figure II. 13 représente les variations de la résistance spécifique, en



fonction de la température pour un métal comme le platine et un semi-conducteur utilisé pour fabriquer des thermistances. On voit que le coefficient de température

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$$

est en valeur absolue bien plus grand (dix fois plus en moyenne) pour le semi-conducteur que pour le fil métallique.

Pour suivre correctement la variation de température au cours d'un tirage thermométrique, il faut que l'organe sensible perturbe le moins possible le milieu dans lequel la mesure est effectuée. Les thermistances doivent donc être aussi petites que possible et avoir une faible inertie calorifique. Le modèle le plus adapté est constitué par une fine perle du semi-conducteur enrobé de verre. La photographie II. 14 d'une de ces thermistances à côté d'une allumette ordinaire, permet une comparaison des dimensions des deux objets.



Les fabricants de thermistances, offrent à ce jour, toute une gamme de perles enrobées ayant des caractéristiques différentes. L'utilisateur

L'ensemble de ces caractéristiques nous montre :

1° - que les thermistances dont la fonction $R = f(T)$ présente une pente élevée, avantageuse en thermométrie, sont celles dont la résistance à 25° C est la plus élevée.

2° - que les combinaisons en série ou en parallèle ne confèrent pas aux caractéristiques une pente plus forte que celle des thermistances simples.

Il n'y a donc pas intérêt à choisir des montages en série ou en parallèle pour équiper l'appareil.

II 2 4 1 2 - sensibilité en puissance.

La sensibilité en puissance est l'échauffement provoqué par 1 milliwatt dissipé par la thermistance.

Cette grandeur est importante en thermométrie. En effet un échauffement important provoqué par le courant de mesure modifie la valeur de la mesure de la température est faussée. Il faut donc choisir des thermistances capables de dissiper beaucoup de puissance de façon à ce que leur température reste égale à celle du milieu à mesurer.

Les constructeurs de thermistances ne donnent pas la sensibilité en puissance mais la grandeur inverse qui est le coefficient de dissipation thermique. Là encore, les catalogues ne précisent ces valeurs que pour un milieu ambiant constitué par de l'air calme à 25° C. Les facteurs influant sur les valeurs de ce coefficient sont tellement nombreux que les fabricants ne peuvent donner un ordre de grandeur pour des milieux différents.

Des indications trouvées dans la littérature, il ressort que le coefficient de dissipation thermique est multiplié par un facteur de 2,5 à 5 quand la thermistance plonge dans un liquide au repos et par un facteur de 5 à 10 quand le liquide est en mouvement.

La détermination exacte du coefficient de dissipation thermique n'est pas le but de ce travail. Seul un ordre de grandeur est utile pour déterminer le courant maximum pouvant parcourir la thermistance sans causer de perturbations dans la mesure des températures.

II 2 4 1 3 - choix des thermistances.

Les données relatives à la caractéristique $R = f(T)$ et à la constante de dissipation thermique étant fixées, il faut sélectionner le couple de thermistances qui équipera le pont de mesure.

Au regard des caractéristiques $R = f(T)$ il semble que les thermistances avec une valeur de résistance élevée soient les plus favorables. En fait l'impédance d'entrée maximum de l'enregistreur potentiométrique va limiter la valeur de chaque thermistance à un maximum possible.

Le pont de Wheatstone a un maximum de sensibilité quand les quatre résistances constituant les branches sont à peu près identiques. Le montage du circuit de l'appareil peut être réalisé pour satisfaire à cette condition. En admettant que R est la valeur de la résistance de chaque branche, l'impédance statique équivalente du pont est calculable en appliquant au circuit la transformation étoile - triangle de KENNELLY. Le résultat du calcul montre que l'impédance équivalente du pont est égale à R . Avec l'enregistreur MECI utilisé, l'impédance d'entrée ne doit pas excéder 10 000 ohms. Il est donc nécessaire que les thermistances n'aient pas une résistance supérieure à cette valeur limite. En utilisant une thermistance de valeur supérieure, la réponse de l'amplificateur de l'appareil est diminuée et la plume de l'enregistreur ne rejoint la position d'équilibre qu'après un temps assez long, ce qui est défavorable dans un dosage thermométrique pour localiser le point de fin de réaction.

Il est nécessaire de fixer aussi le courant maximum pouvant traverser une des thermistances sans causer un échauffement tel que la mesure de la température en soit faussée. Une thermistance VECO de 10 000 ohms a un coefficient de dissipation thermique dans un liquide agité de 10 m.watt/°C environ. Pour que la température soit exacte à 1% près, il faut que la puissance dissipée soit inférieure à

$$10 \times 0,01 = 0,1 \text{ mw}$$

Si la résistance de la thermistance est voisine de 10 000 ohms, la valeur du courant est de :

$$I = \sqrt{P/R} = 10^{-4} \text{ A.} = 0,1 \text{ mA.}$$

La tension correspondante aux bornes de la thermistance sera de 1 volt. Cette valeur maximum de la tension permet de fixer la valeur de la tension d'alimentation du pont. Soit en effet, un pont de mesure à thermistances avec deux thermistances de 10 000 Ω ; quand le pont est équilibré aucun courant ne passe dans la diagonale et si la chute de tension maximum est de 1 volt dans chacune des branches, la tension d'alimentation ne peut dépasser 2 volts.

Si au lieu de thermistances de $10\,000\,\Omega$ ce sont des thermistances de $2\,500\,\Omega$ qui sont utilisées la tension maximum de l'alimentation est diminuée, elle ne sera que de 1 volt.

L'utilisateur serait tenté dans le cas d'effets thermiques faibles, d'augmenter la tension d'alimentation du circuit de mesure pour avoir un enthalpogramme moins aplati. Cette manœuvre n'est pas à recommander et il est préférable de conserver une tension d'alimentation aussi basse que possible et d'agir sur la sensibilité du potentiomètre enregistreur.

II. 2. 4. 2. - Construction du pont de mesure

Une première difficulté apparaît dès à présent dans la construction du pont de mesure. Les thermistances à grande résistance permettent des tensions d'alimentation élevées d'où un fort déséquilibre du pont de Wheatstone. Mais nous venons de voir qu'un bon fonctionnement du potentiomètre enregistreur exige des thermistances à résistance la plus basse possible.

Il faut donc adopter une solution de compromis et, selon le cas, employer des thermistances de $10\,000\,\Omega$ avec une tension d'alimentation de 2 volts et une réponse moindre de l'enregistreur ou des thermistances de $2\,500\,\Omega$ avec une tension de 1 volt et une réponse améliorée de l'enregistreur.

Une autre solution peut être envisagée. Elle consiste à monter les thermistances en parallèle avec des résistances ordinaires. Ce montage permettrait de réduire le courant traversant la thermistance et de modifier la caractéristique $R = f(T)$ pour la rendre plus linéaire. Ces montages ne sont pas avantageux. Le calcul montre en effet que la valeur du coefficient de température est multiplié par un facteur toujours inférieur à 1 quel que soit le shunt utilisé.

En tenant compte de ces considérations, la construction du pont de mesure a été réalisé simplement de la façon suivante : figure II. 16.

Les deux thermistances plongeant chacune dans un récipient de l'enceinte de titrage sont montées dans deux branches adjacentes d'un pont de Wheatstone. Une autre branche est constituée par une résistance radio-bobinée de valeur à peu près égale à celle de la thermistance choisie. La quatrième branche du pont comporte un potentiomètre Beckman modèle A de $20\,000\,\Omega$ en 10 tours.

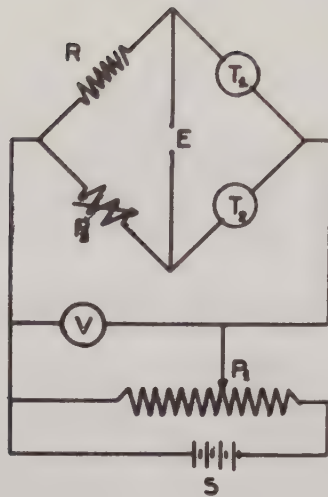


FIGURE II.16.

Figure II. 16

- T_1 = thermistance 2 500 Ω à 25° C
- T_2 = thermistance 2 500 Ω à 25° C
- R = résistance 2 200 Ω à 10 %
- P_1 = potentiomètre Helipot modèle A 20 000 Ω 10 tours
- P_2 = potentiomètre Helipot modèle A 20 000 Ω 10 tours
- V = voltmètre 0-3 volts
- I = interrupteur
- S = source de courant (pile 3 volts)
- E = enregistreur potentiomètre.

L'alimentation du pont est réalisée par une pile de 3 volts. La tension est appliquée au pont par l'intermédiaire d'un diviseur de tension. C'est un Héliopot Beckman de 20 000 ohms qui constitue le rhéostat. La valeur de la tension est contrôlée avec un petit voltmètre A. M. P. E. R. de 0-3 volts.

Le câblage de ce pont n'est pas réalisé avec du fil blindé, mais avec du fil ordinaire isolé ; seul le boîtier métallique contenant le pont de mesure, la burette automatique et le potentiomètre-enregistreur, sont reliés à la même prise de terre.

II. 2. 4. 3. - Réponse du pont de mesure.

Pour étudier la réponse du pont en fonction de la température on peut simplifier le schéma électrique et le remplacer par celui de la figure II. 17.

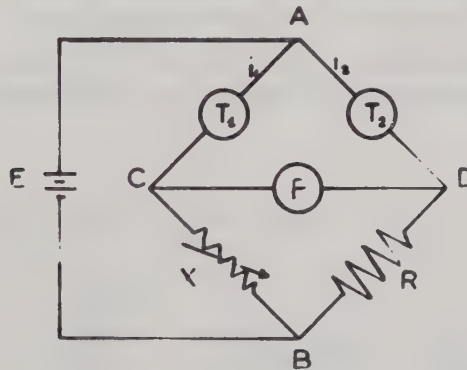


Figure II. 17

ou T_1 et T_2 sont les résistances des thermistances

X le potentiomètre

R la résistance fixe

E la tension appliquée au pont

P le potentiomètre-enregistreur

La résistance du potentiomètre-enregistreur est supposée infinie. Aucun courant ne passe donc dans la branche CD et les lois d'Ohm permettent d'écrire les équations suivantes :

$$V_{AB} = i_1 (T_1 + X) = i_2 (T_2 + R)$$

$$V_{CD} = i_1 T_1 - i_2 T_2$$

d'où

$$V_{CD} = V_{AB} \left[\frac{T_1}{T_1 + X} - \frac{T_2}{T_2 + R} \right]$$

Selon que T_1 ou T_2 est pris comme variable, l'autre restant constant, la tension V_{CD} sera du signe de V_{AB} ou de signe contraire et il ne sera possible de savoir si la réaction effectuée est endo ou exothermique.

Dans une thermistance, la variation de la résistance est une fonction exponentielle décroissante de la variation de température. Dans un pont de Wheatstone, le courant (ou la tension de déséquilibre) est une fonction homographique de la variation de résistance.

Le calcul précédent montre bien que V_{CD} est une fonction homographique de T_1 .

Entre la résistance T_1 et la température de la thermistance, il existe une relation :

$$\log \frac{T_1}{T_0} = \alpha (\theta - \theta_0)$$

α étant le coefficient de température de la thermistance.

Pour nous rendre compte de la façon dont le montage répond à la variation de température nous avons effectué un calcul numérique pour les conditions données suivantes :

$$\begin{aligned} \theta & \text{ varie de } 25^\circ \text{ C à } 26^\circ \text{ C} \\ \theta_0 & \text{ vaut } 25^\circ \text{ C} \end{aligned}$$

La thermistance utilisée est un modèle SIEMENS K 17 de $2,5 \text{ K } \Omega$ à 25° C ; le coefficient de température étant de $-3,9 \cdot 10^{-2} \text{ ohm/ohm. deg.}$

La tension d'alimentation du pont est supposée égale à 1 volt et les autres résistances sont fixes et égales à $2,5 \text{ K } \Omega$.

$$V_{CD} = 1 \left[\frac{T_1}{T_1 + 2\,500} - \frac{1}{2} \right]$$

et

$$2,303 \log \left(\frac{T_1}{2\,500} \right) = 0,039 (25 - \theta)$$

Les valeurs obtenues pour le potentiel V_{CD} en fonction de l'élévation de température $\theta - \theta_0$ sont résumées dans le tableau II. 1 et la figure II. 18

Comme on le voit le pont répond de façon parfaitement linéaire aux variations de température dans le domaine limite considéré. Il n'est donc pas nécessaire de chercher à réaliser une linéarisation des thermistances par des montages complexes en série et parallèle puisque celle-ci résulte de la combinaison des caractéristiques des thermistances et du pont de Wheatstone.

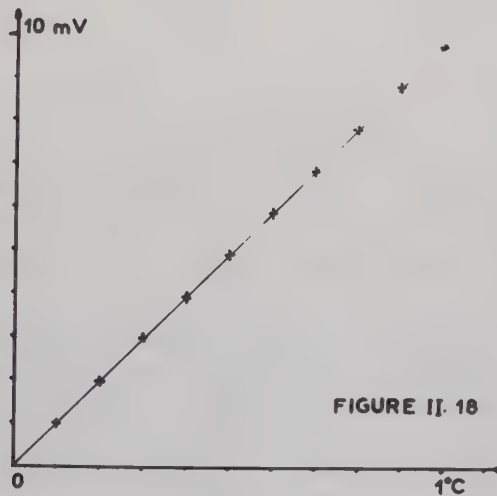


FIGURE II. 18

$\theta - \theta_0$	$\log \frac{T_1}{2500}$	T_1	$\frac{T_1}{T_1 + 2500}$	V_{CD} (mV)	valeurs liné- aires théori- ques de V_{CD}	erreur %
0,0	0,000 000 000	2 500,000	0,5 000 000	0,000 000	0,00 000	+0,000
0,1	0,001 693 748	2 490,097	0,4 990 077	0,999 230	0,97 488	+0,180
0,2	0,003 387 497	2 480,500	0,4 980 500	1,955 000	1,94 976	+0,025
0,3	0,005 081 245	2 470,920	0,4 970 749	2,922 510	2,92 464	+0,023
0,4	0,006 774 994	2 461,302	0,4 961 000	3,900 000	3,89 952	+0,012
0,5	0,008 468 742	2 451,722	0,4 951 251	4,877 490	4,87 440	+0,010
0,6	0,010 162 490	2 442,179	0,4 941 502	5,844 980	5,84 928	+0,009
0,7	0,011 856 239	2 432,673	0,4 931 754	6,822 460	6,82 416	+0,006
0,8	0,013 549 987	2 423,204	0,4 922 060	7,799 940	7,79 904	+0,004
0,9	0,015 243 736	2 413,772	0,4 912 258	8,777 420	8,77 392	+0,003
1,0	0,016 937 484	2 404,377	0,4 902 512	9,744 880	9,74 880	+0,000

TABLEAU II 1

II 2. 5. - Potentiomètre - enregistreur .

Le déséquilibre du pont de Wheatstone est mesuré avec un appareil MECI du type Speedomax S 13.

L'appareil dont le temps de réponse nominal est de trois secondes, est équipé d'un commutateur de décalage d'origine et d'un commutateur d'étendue de mesure à cinq positions. Ce dernier dispositif permet d'ajuster la sensibilité du potentiomètre-enregistreur au type de réaction d'analyse étudiée.

C'est ainsi que le dosage des ions SO_4^{--} par les ions de Ba^{++} s'effectue avec une étendue de mesure de 0 à 2,5 mV pour toute l'échelle, car le déséquilibre du pont résultant d'effets thermiques peu élevés est faible. Par contre une réaction de neutralisation des ions H^+ par les ions OH^- nécessite une étendue de mesure de 0 à 25 mV, les changements de température et par suite les déséquilibres du pont étant plus importants.

La vitesse de déroulement du papier fixée à 15,25 mm/minute, est la seule grandeur constante du montage. Cela autorise l'établissement d'une correspondance entre la distance séparant deux points du papier et le volume ou le nombre de moles du titrant : chaque centimètre du papier millimétré MECI A 24 51 représente par exemple :

- Avec le grand débit de la burette : 0,0201 ml/minute
- Avec le débit moyen de la burette : 0,01005 ml/minute
- Avec le faible débit de la burette : 0,00502 ml/minute

La précision d'une telle correspondance dépend de la constance des vitesses de rotation des moteurs synchrones. Les vérifications effectuées en pesant le poids d'eau recueilli pendant le déroulement d'une longueur fixe de papier n'ont pas permis d'enregistrer de défaut important dans la synchronisation entre la burette automatique et l'enregistreur.

Toutefois, il est apparu plus valable d'établir ou de vérifier régulièrement la correspondance entre le nombre de moles du titrant et la distance entre deux points du papier à l'aide d'une réaction quantitative connue.

II. 3. - Exécution des dosages thermométriques.

D'exécution simple et rapide, le dosage thermométrique s'apparente à toutes les méthodes physico-chimiques d'analyse volumétrique dans lesquelles on enregistre une propriété d'un système en fonction de la quantité de réactif ajouté.

II. 3. 1. - Tracé des enthalpogrammes.

L'échantillon à doser est prélevé avec une pipette s'il s'agit d'une solution ou est directement pesé dans le récipient de titrage s'il est sous forme solide. Les tampons ou les réactifs nécessaires sont ajoutés et le volume est complété à 80 ou 100 ml avec le solvant choisi. Deux récipients de titrage sont préparés de façon analogue et chacun d'eux est placé dans une des deux enceintes de titrage. Lorsque les enceintes ont été remontées contre leur couvercle l'agitation est mise en marche et le courant d'alimentation du pont est branché avec la tension voulue. Le potentiomètre de réglage du pont de mesure est manœuvré de façon à ce que la plume de l'enregistreur vienne se placer sous la division 1 pour un dosage à réaction exothermique ou sous la division 9 pour un dosage à réaction endothermique. Auparavant la sensibilité de l'appareil enregistreur aura été sélectionnée.

Pendant le temps nécessaire à la stabilisation thermique et électrique du système, le réactif est pompé dans la burette automatique. Avant le premier dosage, il est préférable de remplir et de vider plusieurs fois cette burette de façon manuelle pour bien la rincer et chasser les bulles d'air éventuelles. Quand la plume de l'enregistreur potentiométrique trace une droite, la stabilisation est atteinte et le dosage proprement dit peut commencer.

Le tube de verre qui constitue la partie terminale de la burette automatique est accroché sur le bord du bati et au-dessus d'un petit récipient. La pointe de la burette se trouve ainsi dans une position voisine de celle qu'elle occupera pendant le dosage. Le moteur est mis en route pendant quelques secondes pour rattraper le jeu des transmissions. Puis le moteur arrêté, la pointe de la burette est essuyée avec un petit morceau de papier filtre avant d'être introduite dans le titrimètre. En même temps le moteur est remis en marche, et la plume de l'enregistreur trace aussitôt le début de l'enthalpogramme.

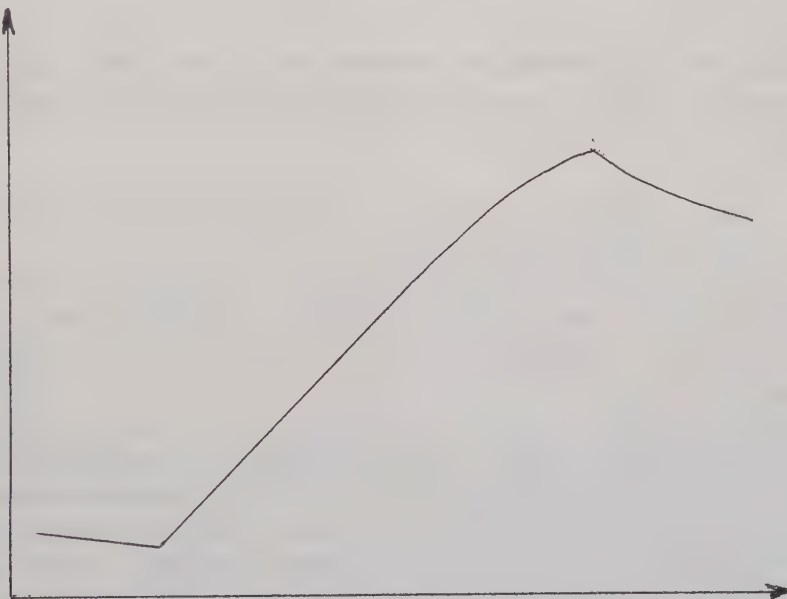
Quand la brisure annonçant la fin de la réaction apparaît, on laisse

dérouler encore quelques centimètres de papier avant d'arrêter le moteur de la burette et de retirer la pointe hors de l'enceinte de titrage. Un deuxième dosage peut être effectué en introduisant la pointe de la burette dans le récipient non utilisé la première fois. Le second enthalpogramme est symétrique du premier comme le calcul au paragraphe II 2 4 4 le laisse prévoir. Ce deuxième dosage constitue une vérification du premier et il suffit de prendre, comme résultat final la moyenne des deux opérations.

II. 3. 2. - Aspect général des enthalpogrammes.

Chaque enthalpogramme obtenu comporte normalement plusieurs branches de courbes ; leur forme très tendue dans les cas les plus favorables ne se confondent cependant jamais tout à fait avec les droites idéales.

La figure II 19 représente une courbe type de titrage. Elle comporte trois parties.



Enthalpogramme type

Figure II 19

1 - La première branche correspond à la période précédant l'introduction du titrant. C'est un segment de droite voisin de l'horizontale.

2 - La seconde branche est décrite pendant le titrage proprement dit. En général très tendue, elle est la moins sensible aux variations des températures. Mais sa courbe s'accroît lorsque les pertes de chaleur et les phénomènes de dilution à l'intérieur du vase Dewar interviennent de façon notable.

3 - La dernière branche de courbe correspond à la dilution du réactif dans la solution une fois le dosage effectué. Elle présente le plus souvent une allure tombante et, comme dans toutes les déterminations calorimétriques, une courbure dont la concavité se tourne vers l'axe des températures.

Lorsque les intersections de ces segments de courbe sont suffisamment nettes, on peut situer avec une bonne précision le début et la fin de la réaction, donc effectuer un dosage correct. Comme nous l'avons fait remarquer cependant, dans notre étude théorique des courbes de titrage, il arrive souvent que ces dernières présentent des portions arrondies au lieu de brisures nettes et le point de virage, déterminé alors par extrapolation, n'est plus connu avec autant de certitude. C'est en particulier ce qui se passe dans le cas des réactions équilibrées et aussi lorsque des précipitations ou des redissolutions de phases solides s'effectuent avec un certain retard par rapport à l'addition du réactif.

II. 3. 3. - Exploitation des enthalpogrammes.

Un enthalpogramme sera considéré comme exploitable toutes les fois qu'il présentera des brisures nettes ou qu'on pourra déterminer celles-ci par intersection de droites d'extrapolation suffisamment précises. Un calcul simple transforme la moyenne des distances entre le point de départ et le point correspondant à la fin de la réaction en un volume de réactif écoulé. Le titre de la solution inconnue est alors aisément trouvé. Si un étalonnage préalable a été effectué, il est possible de graduer le papier directement en mole/litre du produit recherché dans la solution inconnue.

II. 3. 4. - Singularités des enthalpogrammes.

En dehors des arrondis des courbes de titrage au voisinage du point équivalent les enthalpogrammes peuvent présenter des singularités occasionnelles dues aux conditions opératoires.

II 3. 4. 1 - pente de la première branche

Avant le dosage la plume de l'enregistreur devrait tracer une première branche de courbe rectiligne et d'une horizontalité parfaite. Mais comme la compensation des effets thermiques dus à l'agitation et aux pertes calorifiques n'est pas parfaite, cette première branche de courbe accuse souvent une certaine pente (négative ou positive) .

Il n'est, en effet, pas possible d'obtenir des récipients en verre et des agitateurs avec des cotes rigoureusement identiques. Il s'en suit une légère différence dans l'énergie apportée par l'agitation qu'il n'est pas possible d'éliminer. Les pertes calorifiques sont incontrôlables. Cependant il est avantageux de placer l'appareil loin des lieux de passage (courants d'air) et des fenêtres (effet de serre) pour avoir une température ambiante aussi stable que possible.

De toute façon cette pente du premier segment de l'enthalpogramme ne fausse aucunement la détermination du point initial.

II 3. 4. 2. - crochet du début de dosage.

Le début de l'enthalpogramme présente parfois une anomalie au départ, dont le schéma ci-dessous indique la forme et les dimensions approximatives.

Divers essais laissent supposer que la légère différence de température qui existe toujours entre la pointe de la burette et la solution à titrer, est la cause de ce crochet initial. Il n'apparaît d'ailleurs pas toujours même pour deux dosages consécutifs. Il est souvent possible de négliger ce phénomène car l'imprécision dans la localisation du point de départ n'est souvent que 1 mm, et comme une longueur moyenne entre le début et la fin de réaction est de 200 mm environ, l'erreur introduite n'est que de 0,5 %.



II 3. 4. 3 - pente de la dernière branche

Comme l'ont déjà observé JORDAN, ALLEMAN, DUMBAUGH, (87-8), la pente de la dernière branche de l'enthalpogramme est variable et n'a pas toujours l'allure tombante des courbes de calorimétrie. La température du titrant est responsable de ce phénomène qui ne gêne pas en général dans la localisation du point équivalent. Il est préférable que le titrant soit légèrement plus froid que la solution à titrer, c'est pourquoi celui-ci doit être préparé plusieurs heures avant le dosage.

CHAPITRE III

DOSAGE THERMOMETRIQUE DES

ACIDES

III. 1 - Introduction.

La neutralisation d'un acide fort par une base forte, donnant lieu à un effet thermique important, peut être suivie très facilement par thermométrie, les enthalpogrammes obtenus ont sensiblement la forme idéale de la figure III 1. La méthode thermométrique n'apporte cependant pas d'avantages particuliers vis à vis des méthodes physico-chimiques classiques pour le dosage de tels acides.

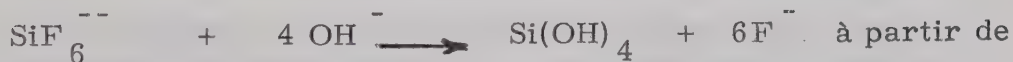
Dans le cas d'acides faibles comme l'acide borique, la méthode thermométrique par contre s'est avérée intéressante (110) de même le dosage des mélanges de divers acides du phosphore a pu être résolu, grâce à cette technique, de façon particulièrement expéditive (126-7). Il nous a semblé utile d'en étendre l'application au dosage de quelques acides ou mélanges d'acides présentant un intérêt industriel et pour lesquels les méthodes habituellement pratiquées ne satisfont manifestement pas à la condition de rapidité qu'exigent en particulier, le contrôle de fabrication.

III. 2. - Dosage de l'acide fluosilicique.

III. 2. 1. - Généralités.

Sous produit de la fabrication des superphosphates ou des composés fluorés, l'acide fluosilicique, soit seul, soit en présence d'autres composés doit être dosé à diverses étapes d'un procédé industriel.

La neutralisation de ces solutions aqueuses donne lieu aux réactions successives :



pH = 3.

Comme le montre la figure III. 1. relative au dosage potentiométrique de l'acide fluosilicique par la soude, le saut de potentiel au point équivalent de la neutralisation est absent. Ceci est dû selon MALAPRADE (107) à la décomposition du fluosilicate qui se superpose à la réaction de neutralisation. Le second saut de potentiel visible sur la figure III. 1. correspond à la fin de la décomposition du fluosilicate et la lenteur de

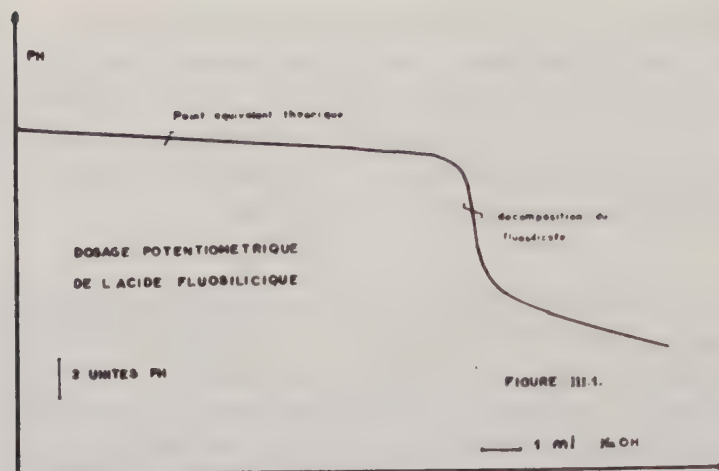


Figure III. 1.

cette réaction déforme la courbe de titrage au point de rendre très imprécise la détermination précise du point équivalent.

Les analystes ont donc été contraints d'avoir recours à d'autres moyens pour déterminer le titre des solutions d'acide fluosilicique.

Une première méthode consiste à former un fluosilicate de potassium et à le soustraire à l'action ultérieure des ions hydroxyde par insolubilisation totale du précipité dans un milieu alcoolique. Le dosage est terminé par une gravimétrie classique. Plus simplement

PENFIELD (132) dose l'acide libéré par réaction de H_2SiF_6 à titrer sur

un sel de potassium d'un acide minéral, en opérant à froid et dans un milieu hydro-alcoolique. D'autres auteurs utilisent comme réaction de dosage la décomposition du fluosilicate par les alcalis. Ils opèrent généralement à chaud pour accélérer la vitesse de réaction.

Pour SCHUCHT et MÖLLER (118) ainsi que WILLARD et WINTER (182) le dosage de l'acide H_2SiF_6 se ramène à la détermination du fluor après que

tout le fluosilicate a été décomposé à l'état de fluorure.

La colorimétrie et les milieux non-aqueux apportent également une solution mais ces méthodes sont plus délicates à mettre en oeuvre que l'acidimétrie où les virages ne sont pourtant pas nets.

III. 2. 2. - Dosage thermométrique de l'acide fluosilicique par la soude.

Considérant les valeurs élevées que donnent TRUCHOT (172) et HANTKE (67) pour la chaleur de neutralisation à l'acide fluosilicique par les bases (de 42 à 44 Kcal/mole) on pourrait raisonnablement envisager son dosage par voie thermométrique. Un premier enthalpogramme obtenu en versant de la soude M dans une solution d'acide environ M/10 est représenté sur la Fig. III. 2. Entre les deux premières brisures où s'effectue la neutralisation de l'acide, on peut apprécier avec suffisamment d'exactitude les quantités de soude nécessaires à cette première étape et doser, jusqu'à une quantité limite inférieure de 10^{-3} mole d'acide avec une précision moyenne de 0,6 % comme l'indiquent les chiffres du tableau III. 1. grâce auxquels a été établi le diagramme de proportionalité de la Figure III. 3.

	TABLEAU III. 1				
volume en ml de la prise d'essai	5	7,5	10	12,5	15
distance en mm entre les deux premières brisures	61	92,5	122	155	185
quantité H_2SiF_6 introduite 10^{-3} mole	0,622	0,933	1,244	1,555	1,866
quantité H_2SiF_6 trouvée 10^{-3} mole	0,617	0,936	1,235	1,568	1,872
différence	-0,005	+0,003	-0,009	+0,013	+0,006
erreur %	0,8	+0,3	-0,7	0,8	0,3

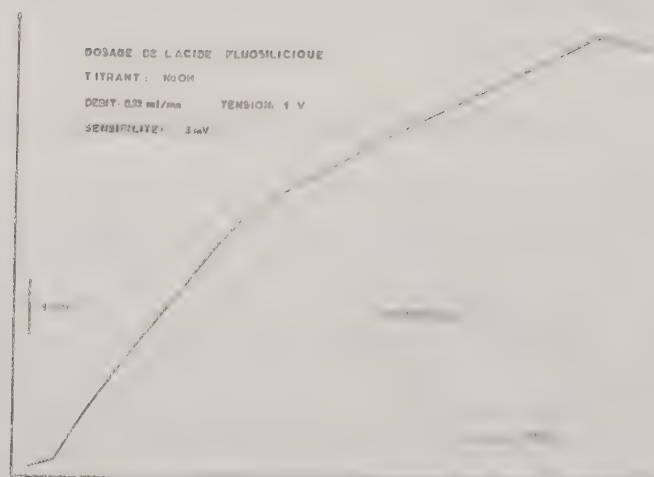
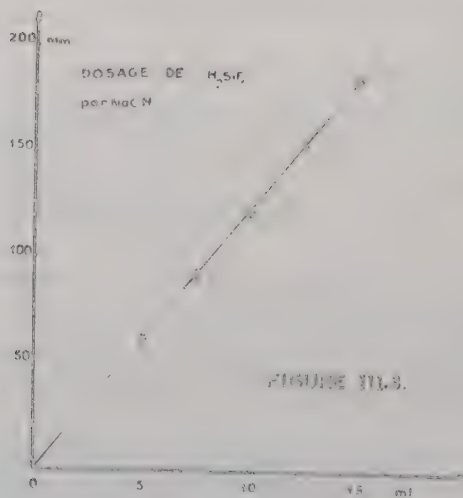


Figure III.2.



La réaction de décomposition du fluosilicate par la soude, phénomène plus lent et moins exothermique que la neutralisation de l'acide ne sera pas utilisable car la 3ème brisure de l'enthalpogramme qui marque la fin de cette étape est toujours décalée vers les volumes plus élevés de soude ; ceci étant dû vraisemblablement au retard que prend cette réaction lente vis à vis de l'addition de la base. C'est également la raison pour laquelle un titrage acidimétrique ordinaire (avec indicateur) utilisant ce deuxième virage n'est pas précis.

III. 2. 3 - Dosage des faibles teneurs d'acide fluosilicique.

Il est possible de doser l'acide fluosilicique à des concentrations nettement plus faibles que ne le permet le dosage précédent en effectuant le titrage par la soude en présence d'un sel de calcium. La réaction, déjà préconisée par SCHUCHT et MÖLLER (118) peut s'écrire de façon globale.



Cette réaction présente l'avantage d'être rapide et de consommer 6 moles de NaOH par mole d'acide fluosilicique, on la réalise en titrant par de la soude normale par exemple (0,32 ml/minute) une solution d'acide fluosilicique à laquelle on a ajouté une spatule de nitrate de calcium (2g environ) .

La Figure III. 4 reproduit la forme d'un enthalpogramme. Le tableau III. 2 et la Figure III. 5 qui en découle montrent que l'on peut doser avec une bonne précision des solutions d'acide jusqu'à des quantités de $2.5.10^{-4}$ mole.

III. 2. 4. - Dosage par la potasse en milieu hydroalcoolique.

En opérant en milieu hydroalcoolique à 50% d'alcool et en utilisant la potasse comme titrant, on précipite le fluosilicate de potassium et la réaction est bloquée à ce stade puisque le précipité demeure inaccessible aux ions hydroxyde ajoutés ultérieurement, de plus, dans ces conditions, on profite de l'effet thermique de précipitation qui s'ajoute à celui de la neutralisation.

L'enthalpogramme à la forme représentée Figure III. 6. , le tableau

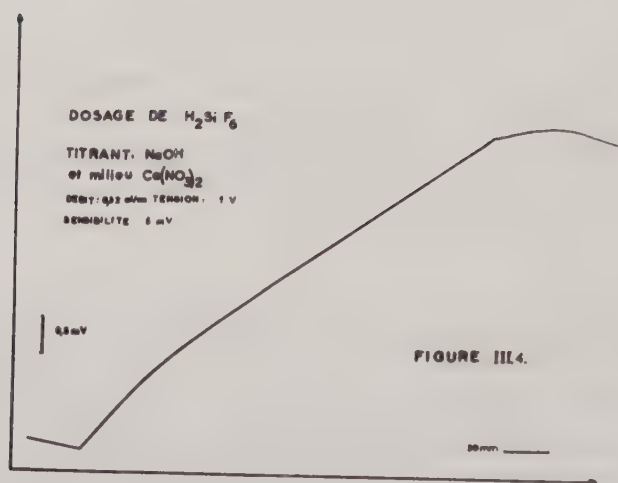


FIGURE III.4.

Figure III. 4.

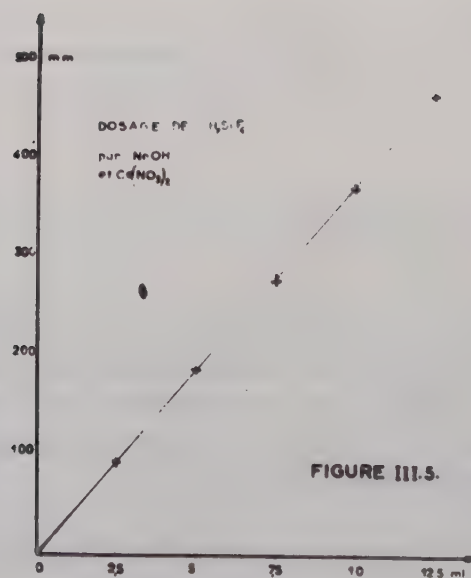


FIGURE III.5.

Figure III. 5.

TABLEAU III. 2.

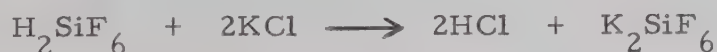
volume en ml de la prise d'essai	2,5	5	7,5	10	12,5
distance en mm entre les deux premières brisures	93	187	277	369	467
quantité H_2SiF_6 introduite 10^{-3} mole	0,311	0,622	0,933	1,244	1,555
quantité H_2SiF_6 trouvée 10^{-3} mole	0,309	0,621	0,919	1,225	1,550
différence	-0,002	-0,001	-0,014	-0,019	-0,005
erreur %	0,6	0,2	1,5	1,5	0,3

III. 3. et le graphique de la Figure III. 7. montrent qu'on peut doser avec une précision convenable (à 1 %) l'acide jusqu'à 10^{-3} mole.

III. 2. 5. - Dosage par le chlorure de potassium en milieu hydroalcoolique.

Au lieu d'employer la potasse pour précipiter le fluosilicate en milieu hydroalcoolique comme dans le dosage du paragraphe précédent, on peut utiliser un sel de potassium, ce qui représentera l'avantage de pouvoir effectuer le dosage de l'acide fluosilicique en présence d'un autre acide (HF par exemple) qui n'interfère pas dans ces conditions.

D'après la réaction mise en jeu



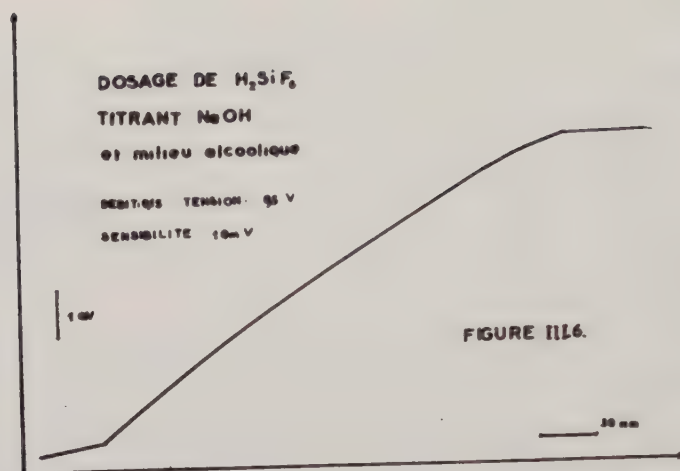


Figure III. 6.

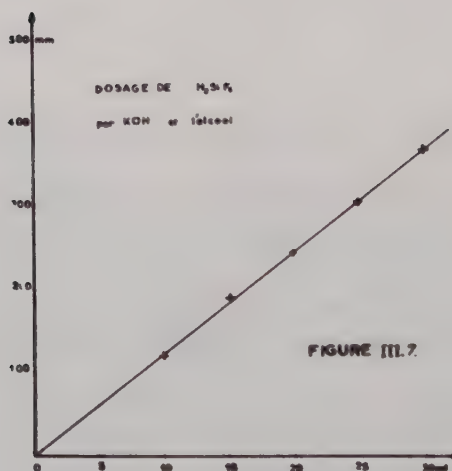


Figure III. 7.

TABLEAU III. 3.

volume en ml de la prise d'essai	10	15	20	25	30
distance en mm entre les deux brisures	122	192	248	308,5	371
quantité H_2SiF_6 introduite 10^{-3} mole	1,295	1,942	2,590	3,237	3,885
quantité H_2SiF_6 trouvée 10^{-3} mole	1,276	2,008	2,594	3,227	3,881
différence	-0,019	+0,066	+0,004	-0,010	-0,004
erreur %	-2	+3	0,15	0,3	0,1

On voit que le milieu demeure acide pendant tout le dosage et que le fluosilicate formé ne risque aucune décomposition.

L'enthalpogramme à la forme représentée par le Figure III. 8., le tableau III. 4. et le graphique de la Figure III. 9. donnent une idée de l'excellente précision d'un tel dosage.

III. 3. - Dosage de l'acide fluorhydrique .

III. 3. 1. - Généralités.

Le développement assez spectaculaire de la chimie du fluor et de ses composés durant les trois dernières décades a naturellement suscité de très nombreuses publications sur les méthodes d'analyse dans ce domaine. Il n'en demeure pas moins que le dosage des fluorures seuls ou en présence d'autres anions met encore en oeuvre à ce jour des techniques longues et délicates. Les solutions d'acide fluorhydrique peuvent être dosées par acidimétrie lorsqu'il n'est pas trop dilué(c'est un acide

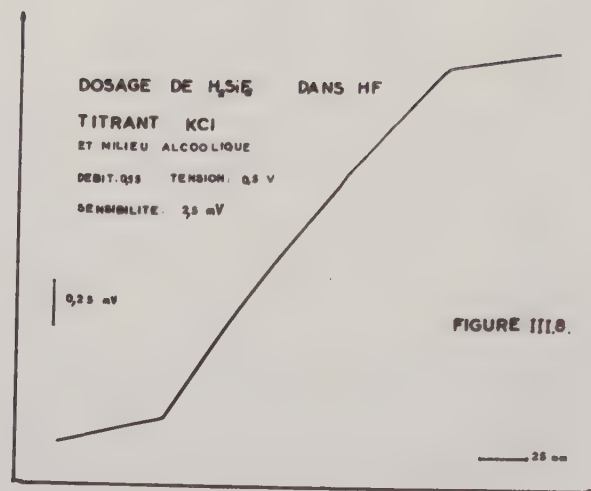


Figure III. 8.

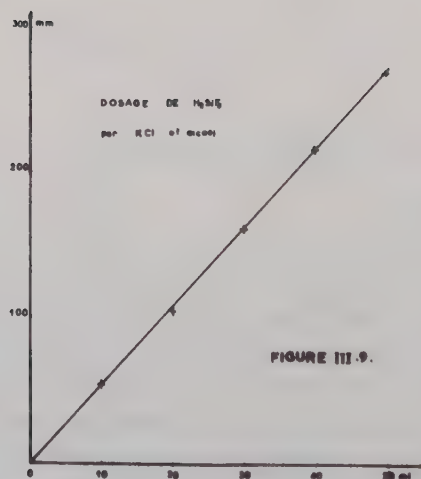


Figure III. 9.

	TABLEAU III. 4.				
volume en ml de la prise d'essai	10	20	30	40	50
distance en mm entre les deux brisures	54	103,75	162	215	268
distance théorique	54	108	162	216	270
différence	0	-4	0	-1	-2
erreur %	0	-4	0	-0,5	-0,5

relativement faible : $K_1 = 7,2 \cdot 10^{-4}$) mais dans ces conditions l'appareillage en verre doit être proscrit.

Tous ces inconvénients nous ont incités à examiner dans quelle mesure la méthode thermométrique pouvait apporter une contribution intéressante à ces problèmes analytiques et nous avons, dans ce but, étudié en particulier le dosage des acides HF et HF + H₂SiF₆ ainsi que celui des ions fluorure et des mélanges F⁻ + Cl⁻, problèmes qui se présentent couramment dans la pratique.

III. 3. 2. - Dosage thermométrique de l'acide fluorhydrique .

Bien qu'il s'agisse d'un acide assez faible, sa chaleur de neutralisation par la soude est plus élevée, 17 Kcal/mole, que celle des autres hydracides. La neutralisation par une base forte (soude ou potasse) devait donc conduire à un enthalpogramme exploitable même en solution très diluée c'est-à-dire dans des conditions où l'attaque du verre devient négligeable. Il ne semble pas que l'acide fluorhydrique à des concentrations de l'ordre de 10⁻² M attaque les parois de l'appareil.

De toutes façons c'est surtout la thermistance qui pourrait souffrir de la corrosion par l'acide fluorhydrique. Or toutes nos expériences ont été réalisées avec le même jeu de thermistances et leurs propriétés

électriques n'ont pas varié pendant toute la durée des essais. La forme des enthalpogrammes corrobore ainsi cette hypothèse. S'il y avait une attaque du verre il se formerait de l'acide fluosilicique et comme les chaleurs de neutralisation et les forces des deux acides H_2SiF_6 et HF sont différentes, un changement de pente serait visible sur l'enthalpogramme. Un tel phénomène n'a jamais été observé.

C'est la rapidité du dosage et la faible concentration nécessaire qui permettent de doser l'acide fluorhydrique sans autres précautions vis à vis de la corrosion que celles nécessaires au prélèvement de la prise d'essai.

Elle est effectuée avec une pipette en polyéthylène ou à la rigueur en verre spécial. A cette prise d'essai un volume d'eau est immédiatement ajouté pour obtenir un volume global de 100 ml.

L'enthalpogramme de la Figure III. 10 et le tableau III. 5. résument les résultats obtenus.

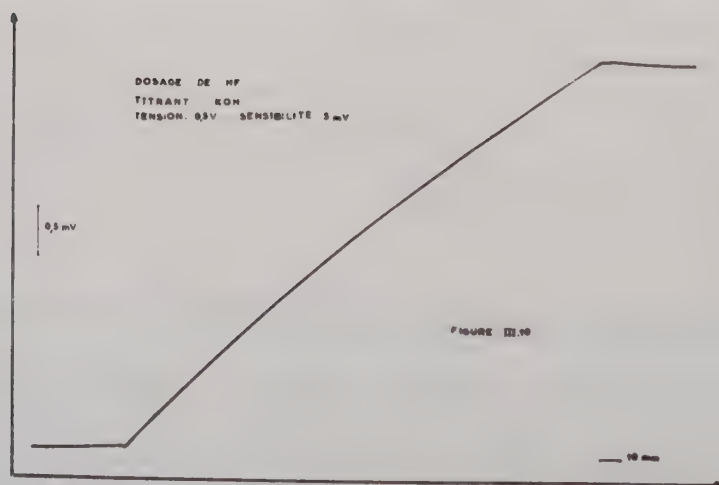


Figure III. 10

TABLEAU III. 5

volume en ml de la prise d'essai	5	10	15	20
distance en mm entre les deux brisures	123	248	370	493
distance théorique	124	248	372	496

L'acide fluorhydrique qui a servi aux mesures a été préparé en diluant la solution commerciale. Le titre n'en est pas connu exactement, aussi n'avons nous pas calculé la précision du dosage. Il est vraisemblable qu'elle est du même ordre de grandeur que celle des autres dosages d'acides par une base forte, c'est-à-dire supérieure à 1 %.

Cette première série d'essais était surtout destinée à étudier le comportement de HF isolément avant d'aborder celui des mélanges HF + H_2SiF_6 faisant l'objet du prochain paragraphe.

III. 3. 3. - Dosage du mélange HF- H_2SiF_6

De tels mélanges se rencontrent couramment soit dans les fabrications industrielles soit dans les distillats qu'on obtient en dosant les fluorures suivant la méthode de WILLARD et WINTER (182). Considérant d'une part les chaleurs de neutralisation par les bases fortes des acides fluorhydrique (17 Kcal/mole) et fluosilicique (42-44 Kcal/mole) et d'autre part leurs différences constantes d'acidité, on pourra s'attendre à observer sur les enthalpogrammes de ces mélanges d'acides deux étapes successives de neutralisation comme pour un diacide dont les constantes sont suffisamment différentes. Si en outre on utilise comme titrant la potasse et si on opère en milieu hydroalcoolique, la chaleur de précipitation du fluosilicate K_2SiF_6 vient s'ajouter à la chaleur de neutralisation de l'acide, la différenciation entre les deux étapes de dosage se trouve encore accentuée et l'enthalpogramme amélioré. Ce dernier présente alors la forme de la Figure III. 11 : les intersections nettes des segments de courbe très tendus permettent de caractériser avec précision le domaine de précipitation du fluosilicate (1ère étape) et celui de la neutralisation de l'acide HF (2ème étape).

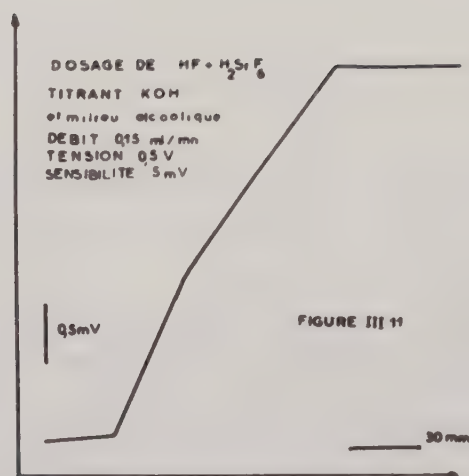


Figure III. 11

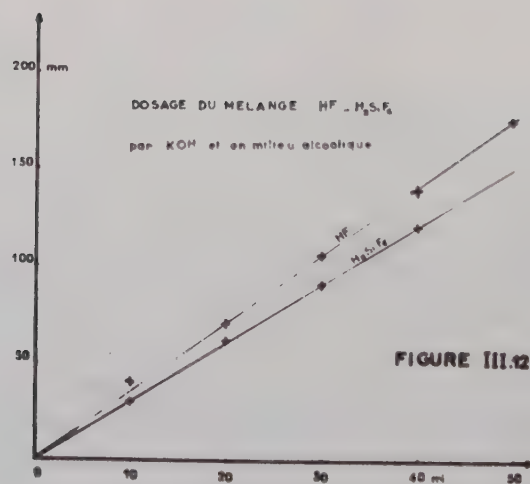


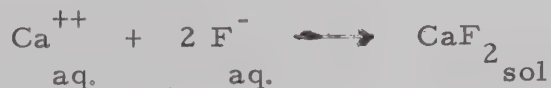
Figure III. 12

Les résultats obtenus en opérant sur divers mélanges d'acides sont consignés dans le Tableau III. 6. et les droites de proportionnalité pour chacun des acides sont représentées sur la Figure III. 12. On peut conclure que le tracé d'une seule courbe thermométrique permet de doser chacun de ces acides dans leur mélange avec une précision de l'ordre de 1 % et cela, jusqu'à une quantité acide d'environ $5 \cdot 10^{-3}$ mole.

TABLEAU III. 6.									
	HF					H_2SiF_6			
volume en ml de la prise d'essai	10	20	30	40	50	10	20	30	40
distance en mm entre les brisures	39	69,5	105	138	175	30	62	90	121
quantité d'acide introduite $\times 10^{-3}$ mole	1,47	2,94	4,41	5,88	7,35	1,27	2,54	3,81	5,08
quantité d'acide trouvée $\times 10^{-3}$ mole	1,65	2,94	4,44	5,84	7,40	1,27	2,62	3,80	5,12
différence	0,18	0	0,04	0,04	0,05	0	0,08	0,01	0,04
erreur %	11	0	1	0,9	0,8	0	1,6	0,3	0,8

III. 3. 4 - Dosage du fluorure par un sel de calcium .

La très faible solubilité du fluorure de calcium dans l'eau (1,6 mg/100 g d'eau) a souvent été utilisée pour doser les ions fluorure mais la gravimétrie classique est peu commode car le précipité du CaF_2 est gélatineux et décante mal. Nous pouvons montrer que , malgré le faible effet thermique (3 Kcal/mole) de la réaction de précipitation



Le dosage thermométrique est possible, du moins en opérant sur des solutions suffisamment concentrées en fluorure. Les résultats de nos essais sont indiqués sur les Figures III. 13 III. 14 et le Tableau III. 7.

Cette méthode assurément plus rapide que la gravimétrie n'offre cependant aucun avantage sur celles exposées dans les paragraphes précédents.

Elle est à écarter lorsque la solution contient des ions Al^{3+} Fe^{3+} Be^{2+} et en général tous ceux qui, formant des complexes stables avec les ions F^- augmentent la solubilité de CaF_2 . Il est possible de l'appliquer au dosage de l'acide fluorhydrique mais² après neutralisation partielle par la soude jusqu'à pH = 5 pour éviter d'avoir, aux concentrations qu'exige ce titrage, une corrosion du verre.

TABLEAU III. 7.

volume en ml de la prise d'essai	5	10	15	20	25
distance en mm entre les brisures	67	118	175	236	295
quantité de fluorure introduite $\times 10^{-3}$ mole	2,5	5	7,5	10	12,5
quantité de fluorure trouvée $\times 10^{-3}$ mole	2,83	4,98	7,38	9,96	12,45
différence	+ 0,33	-0,02	-0,12	-0,04	-0,05
erreur %	10	0,5	1,7	0,4	0,3

III. 3. 5. - Dosage des mélanges d'acides HF + HCl ou d'ions F^- + Cl^- par la méthode du titrant mixte.

Signalée pour la première fois et très sommairement par PRIESTLEY (137) comme moyen de titrage thermométrique des halogènes, la méthode du titrant mixte ne semble pas avoir retenu l'attention des analystes. Son principe consiste à effectuer un dosage simultané des constituants

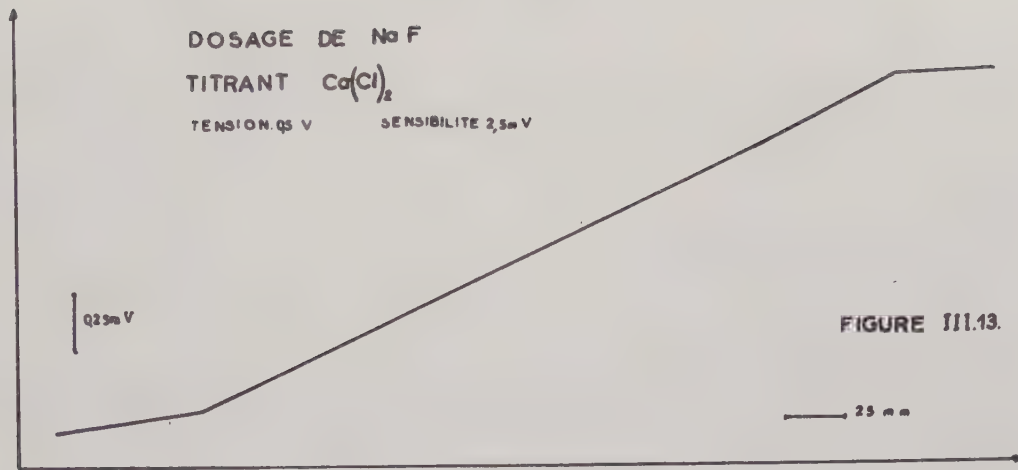


Figure III. 13

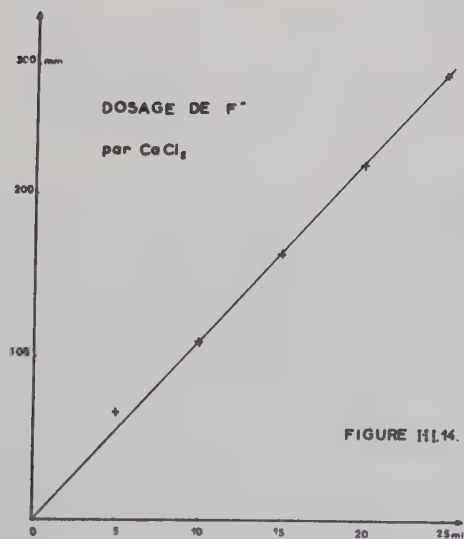


Figure III. 14

d'un mélange en utilisant un mélange de réactifs comme titrant : les teneurs respectives des différentes espèces pourront être déterminées si ces réactifs réagissent avec elles de façon sélective et permettent d'obtenir des indices de fin de réaction distincts.

LEGRAND (100) en a montré récemment l'intérêt dans le dosage simultané des sulfates de chlorures en solution. Nous avons appliqué une méthode analogue pour déterminer par le tracé d'un seul enthalpogramme les ions F^- et Cl^- (ou les acides correspondants) coexistant dans une solution. Le titrant était une solution de nitrate d'argent (qui précipite le chlorure seul) et de nitrate de calcium (qui précipite le fluorure seul). La première portion de l'enthalpogramme correspond donc à la précipitation simultanée de $CaF_2 + AgCl$ et la seconde portion à la précipitation d'un seul d'entre eux, celui qui donne l'ion en excès (Figure III. 15). Suivant les concentrations respectives des ions à doser, il faudra ajuster la concentration et le rapport des réactifs dans le titrant mixte. Comme d'autre part l'effet thermique de précipitation de CaF_2 (3kcal/mole) est beaucoup plus faible que celui de la précipitation de $AgCl$ (15Kcal/mole) la méthode ne pourra s'appliquer correctement que pour des solutions nettement plus riches en fluorure qu'en chlorure.

Les résultats de nos essais de dosages de solutions M/10 en KCl mélangées à des solutions M/2 en KF avec un titrant mixte 4M en Ca^{++} et M/2 en Ag^+ sont consignés dans le tableau III. 8 à partir duquel ont été construits les deux graphiques de proportionnalité de la Figure III. 16.

Il est certain qu'une telle méthode, de précision acceptable, sera intéressante dans le cas où l'on doit effectuer rapidement de très nombreux dosages de ces mélanges (analyses de routine) dont on connaît déjà par expérience, les teneurs approchées. C'est tout à fait le type d'une méthode de contrôle industriel.

III. 4 - Dosage du mélange acide chloracétique - acide sulfurique.

III. 4.1 - Intérêt du problème.

Le dosage de l'acide sulfurique ou des sulfates seuls, est une analyse que la méthode thermométrique a rendu rapide tout en conservant une

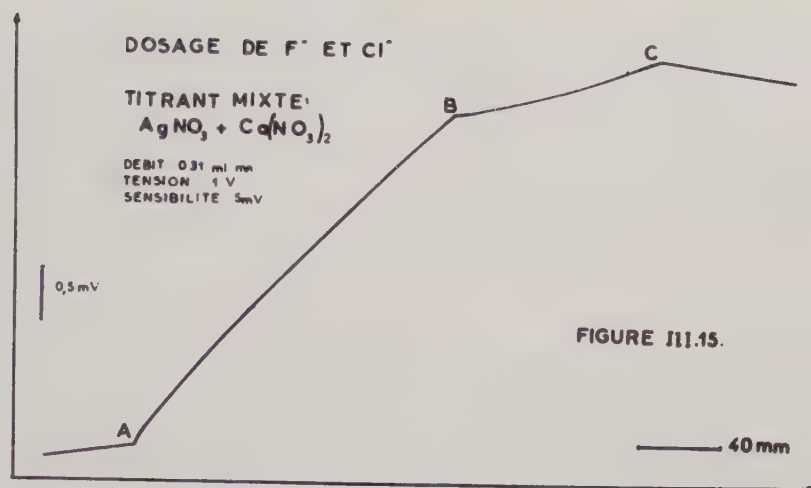


Figure III. 15

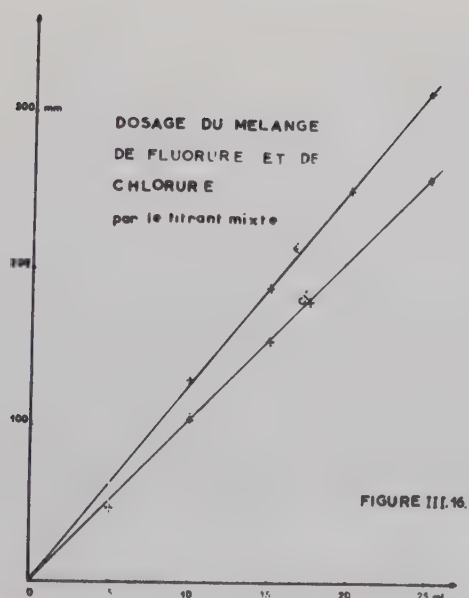


Figure III. 16

TABLEAU III. 8.

TABLEAU III. 8.									
	HF					KCl			
volume en ml de la prise d'essai	10	15	20	25	5	10	15	17, 5	25
distance entre les brisures	129	190	251	3 14	47	104	154	179	258
distance théo- rique	126	189	252	315	51,6	103,2	154,8	180,6	258
différence	+3	+1	-1	-1	0, 6	+0,8	0,8	-1,6	0
erreur %	3	0, 5	0, 4	0, 3	10	0,8	0,6	0,8	0

précision supérieure à 0,5 %. DEAN et WATTS (35) avaient exposé le mode opératoire en 1924 qui a été repris avec un appareil à thermistances par PERCHEC et GILOT en 1964 (133). D'autre part, la littérature signale la possibilité de doser, par thermométrie, l'acide monochloracétique par une base forte (40). Nous avons porté notre attention sur l'analyse des mélanges acide chloracétique - acide sulfurique que l'on rencontre dans les procédés industriels de fabrication de l'acide chloracétique en particulier lorsque celui-ci est fabriqué par hydrolyse de trichloréthylène.

Tout du long du circuit de fabrication apparaissent en effet et liqueurs fermant des quantités variables d'acide chloracétique et d'acide sulfurique avec également d'autres impuretés. Le contrôle de la marche du procédé nécessite l'examen de ces liqueurs sur lesquelles on effectue, en général, un dosage d'acidité totale et de teneur totale en chlore. Il apparaissait utile d'essayer, par voie thermométrique, de déterminer rapidement les proportions des deux acides dans ces mélanges.

III. 4. 2. - Dosage en retour par l'acide sulfurique

Les chaleurs de neutralisation des deux acides considérés étant très voisines, l'enthalpogramme n'indique que la somme des deux lorsqu'on les neutralise par la soude. En choisissant par contre une base donnant un sel insoluble avec l'un et un sel soluble avec l'autre, on pouvait espérer les différencier: c'est ce qui se passe avec la baryte qui ne précipite que le sulfate de baryum aux concentrations utilisées. Cependant, comme la baryte est trop peu soluble dans l'eau pour qu'on puisse préparer un titrant au moins molaire nous avons opéré par titrage en retour de la façon suivante.

A la prise d'essai du mélange d'acides, on ajoute un excès d'eau de baryte non saturée qui précipite BaSO_4 en laissant en solution $\text{Ba}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$. En titrant ensuite avec une solution d'acide sulfurique deux réactions successives se produisent qui correspondent à ses effets thermiques nettement différents :



$$\Delta H = 5 \text{Kcal/Mol.}$$

L'enthalpogramme se présente alors sous la forme de la Figure III. 17.

On utilise une solution de baryte environ M/10 préparée en dissolvant de la baryte commerciale dans une eau distillée et décarbonatée ; après filtration cette solution est conservée sous azote et on en prélève des parties aliquotes par siphonnage pour éviter la carbonatation. Le titrant est une solution d'acide sulfurique 4M standardisée avec une solution de soude étalon par titrage thermométrique.

Dans une première expérience, on introduit 50 ml de la solution de baryte dans le bac de titrage avec un égal volume d'eau. En titrant par l'acide sulfurique on obtient un premier enthalpogramme donnant le titre de la baryte. Dans une seconde expérience, on introduit dans le bac de titrage la prise d'essai du mélange d'acides à doser, dilué à 50 ml par de l'eau et 50 ml de la solution de baryte. On titre alors par l'acide sulfurique et on obtient l'enthalpogramme de la Figure III. 17 : la différence des abscisses entre le premier enthalpogramme (étalon) et la première partie du second donne l'acidité totale

tandis que la deuxième partie du second correspond à la quantité d'acide monochloracétique de la prise d'essai.

Les résultats de divers dosages ainsi effectués sont rassemblés dans le Tableau III. 9. et les graphiques de la Figure III. 18. Ils laissent à penser qu'une précision de 1 % est tout à fait possible.

TABLEAU III. 9 .							
	ClCH_2COOH			$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ClCH}_2\text{COOH}$			
volume en ml de la prise d'essai	5	10	15	1 + 15	2 + 15	3 + 15	5 + 15
distance mesurée en mm	71	143	213	234	260	285	339
distance théorique	71	142	212	234	261	287	339
différence	0	+1	-1	0	1	2	0
erreur	0	1	0,5	0	0,5	1	0

III. 4. 3. - Dosage direct en milieu non aqueux

La méthode examinée au paragraphe précédent a comme inconvénients principaux d'être un peu longue (tracé de deux enthalpogrammes) et d'utiliser une solution de baryte sensible à la carbonatation, malgré les précautions prises, et qu'il faut donc réétalonner fréquemment.

Nous avons pu éviter ces inconvénients grâce à une méthode de titrage directe par la potasse en milieu organique en remarquant d'ailleurs que la thermométrie s'accomode en général plus facilement d'un milieu non aqueux que les méthodes classiques telles que la potentiométrie ou la conductimétrie. Nous avons choisi comme milieu, de la diméthylformamide où, d'une part, les forces respectives des deux acides à doser sont beaucoup plus différentes et d'autre part, le sulfate de potassium précipite tandis que le monochloracétate reste dissous.

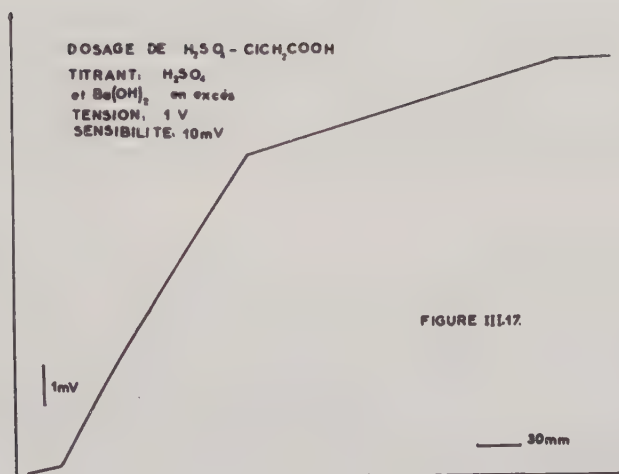


Figure III. 17

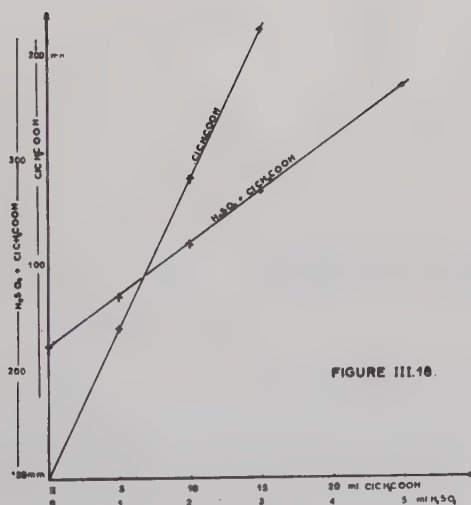


Figure III. 18

L'enthalpogramme obtenu en titrant directement dans ce milieu, le mélange des deux acides par de la potasse alcoolique 3,32 N. (Figure III. 19.) indique très nettement les deux étapes : 1) - précipitation du sulfate de potassium. 2) - neutralisation de l'acide monochloracétique. Une série d'essais dont les résultats sont indiqués dans le Tableau III. 10. et la Figure III. 20. montrent que cette technique rapide donne une bonne précision surtout lorsque les liqueurs ne sont pas trop diluées et que les teneurs de chaque acide ne sont pas trop disproportionnées.

TABLEAU III. 10.				
	H_2SO_4	$CH_2ClCOOH$		
volume en ml de la prise d'essai	5	5	10	20
distance en mm entre les brisures	73	38	75,5	48
quantité d'acide introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,2407	0,2465	0,493	0,986
quantité d'acide trouvée $\times 10^{-2}$ mole	0,2385	0,2483	0,4935	0,967
différence	0,0018	0,0018	0,0005	0,019
erreur %	0,8	0,8	0,1	2

La solution d'acide sulfurique utilisée est 0,4.815 M et celle de l'acide chloracétique est : 0,493 M.

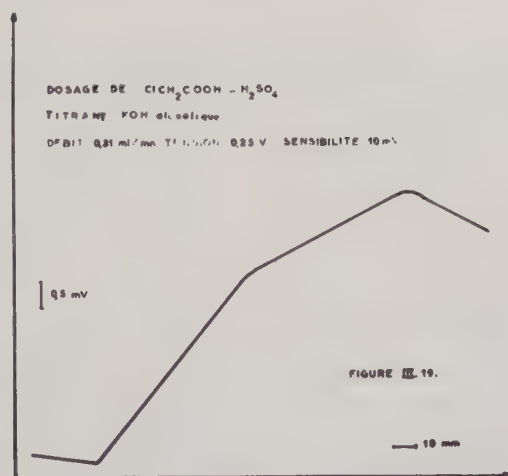


Figure III. 19

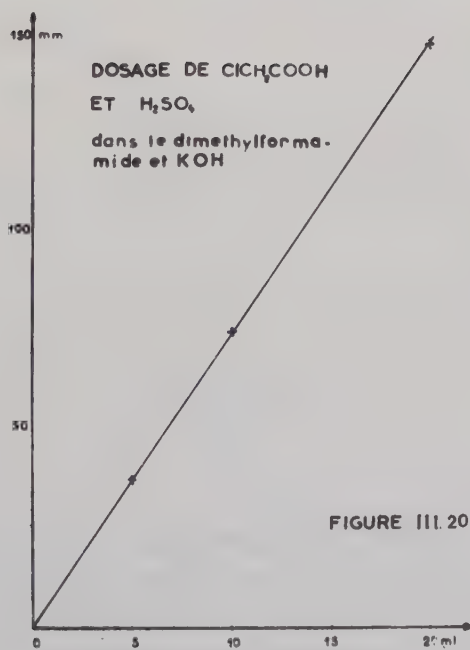


Figure III. 20

III. 5. - Dosage des mélanges d'acides organiques.

En chimie organique les réactions sont souvent trop lentes et trop incomplètes à la température ordinaire pour être utilisables à des fins analytiques. Un certain nombre d'acides ou de bases peuvent cependant donner lieu à des réactions de neutralisation rapides et peu équilibrées c'est à dire qu'ils sont justiciables des méthodes volumétriques courantes d'analyse. Lors d'une Communication présentée en 1939, R. PÂRIS et P. MONDAIN-MONVAL (125) avaient montré qu'on peut suivre, par thermométrie, la neutralisation de différents acides organiques par la soude ou l'ammoniaque et qu'on peut également ainsi caractériser les étapes de ce phénomène lorsqu'il s'agit de réactifs polyfonctionnels : polyacides, acides-phénols, acides-alcools. Reprenant le cas des acides hydroxybenzoïques déjà examiné par les auteurs précédents, nous montrerons qu'avec l'appareillage dont nous disposons, nettement plus sensible que le leur, les dosages de tels acides peuvent être effectués par thermométrie avec une excellente précision et on peut, en outre, les appliquer, dans certains cas, de détermination d'acides isomères en mélange.

III. 5. 1. - Dosage de l'acide para-hydroxybenzoïque.

Dans le cas de cet acide-phénol, nous avons d'abord vérifié les conclusions de PARIS et MONDAIN-MONVAL à savoir que la thermométrie en milieu hydroalcoolique met parfaitement en évidence la formation successive de deux sels



lorsqu'on neutralise par la soude (base forte) et seulement un seul sel



Lorsqu'on neutralise par l'ammoniaque (base faible). Les enthalpogrammes que nous avons obtenus et dont la Figure III 21 représente un exemple, montrent en outre que les brisures demeurent nettes et précises même à des dilutions beaucoup plus élevées que celles employées par les auteurs précédents et qu'un dosage précis de l'acide est possible. Les tableaux III. 11 et III. 12 ainsi que les droites de proportionnalité de la Figure III. 22 et III. 23 indiquent en effet qu'on

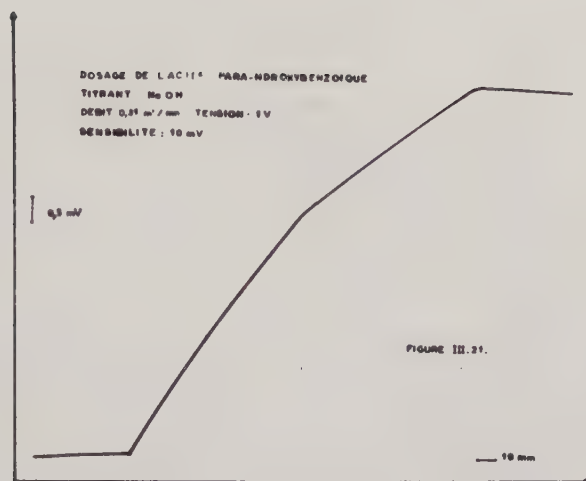


Figure III. 21

peut titrer cet acide jusqu'à la quantité limite inférieure de 10^{-4} M soit en milieu eau-éthanol (1/1) soit en milieu eau-isopropanol (1/1) avec une précision au moins égale à 0,5 %.

TABLEAU III. 11			
volume en ml	5	10	15
1° brisure	61,5	122,5	184
distances			
2° brisure	61,0	123	184
quantité introduite x 10^{-3} mole	0,250	0,5	0,75
quantité calculée x 10^{-3} mole	0,251	0,5	0,751
différence	+ 0,001	0,000	+ 0,001
erreur %	0,4	0,0	0,2

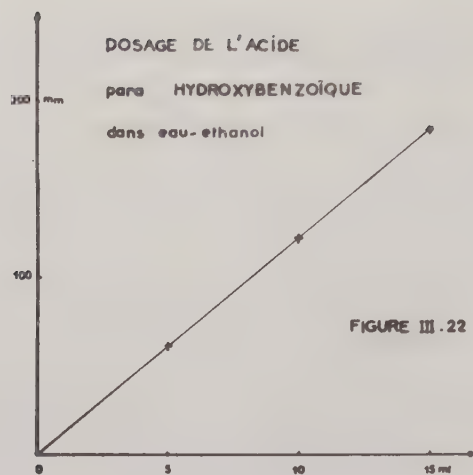


Figure III.22

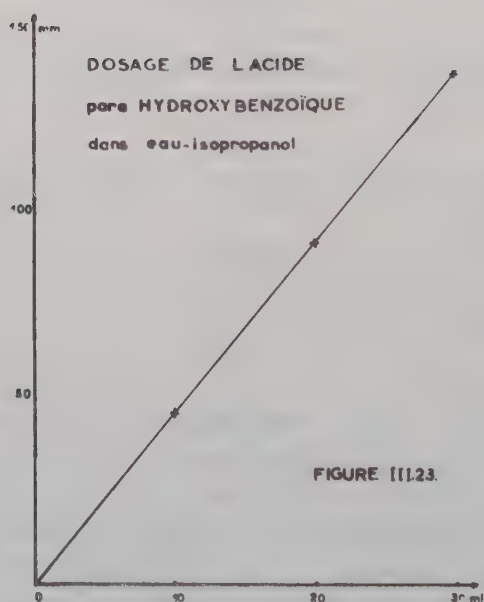


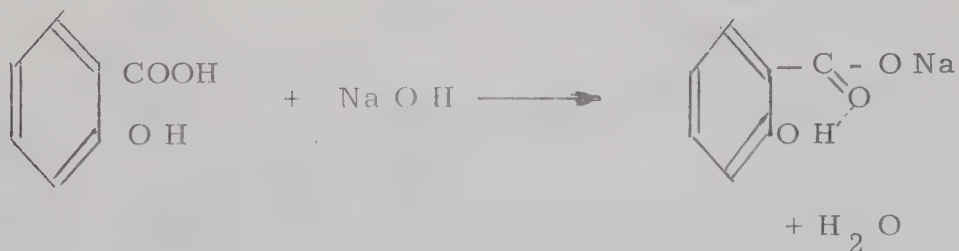
TABLEAU III. 12

volume en ml de la prise d'essai	10	20	30
1°brisure	46	92	137
distance			
2°brisure	46	92	138
quantité introduite			
10^{-3} mole	0,1870	0,3740	0,5610
quantité calculée			
10^{-3} mole	0,1878	0,3755	0,5633
différence	+0,0008	+0,0015	+0,0023
erreur %	0,4	0,5	0,5

III. 5. 2. - Dosage de l'acide orthohydroxybenzoïque (acide salicylique).

Contrairement à l'acide parahydroxybenzoïque, l'acide salicylique fournit un enthalpogramme qui ne comporte qu'une seule brisure correspondant à la neutralisation de la seule fonction acide. (Figure III. 24)

Ce résultat peut s'expliquer par le phénomène de chélation qui a souvent lieu pour les composés possédant une fonction phénol et acide en position ortho et se traduit par un blocage de la fonction phénol et un comportement moins polaire de la molécule.



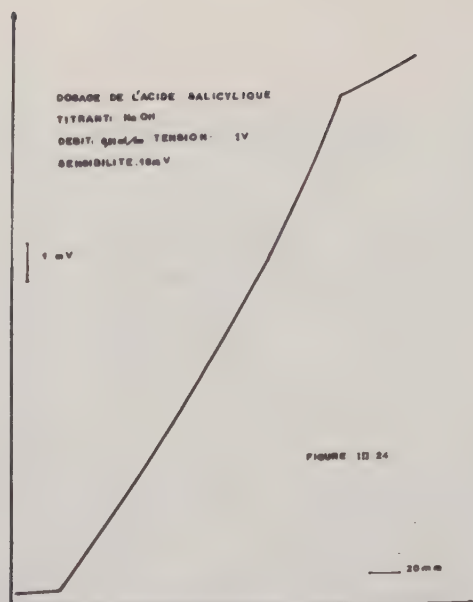


Figure III. 24

Le groupement hydroxyde n'a plus ainsi de caractère phénolique, c'est à dire n'a plus d'acidité marquée vis à vis des alcools.

Dans les mêmes conditions opératoires que pour l'acide parahydroxybenzoïque des mesures effectuées avec des prises d'essai différentes d'une même solution d'acide salicylique, en milieu eau-éthanol ou eau-isopropanol, ont conduit aux résultats consignés dans les Tableaux III. 13 et III. 14 ainsi qu'aux graphiques de la Figure III. 25 et III. 26.

TABLEAU III. 13				
volume en ml de la prise d'essai	5	10	15	
distance en mm	61,75	122,5	184	
quantité introduite $\times 10^{-3}$ mole	0,250	0,5	0,75	
quantité calculée $\times 10^{-3}$ mole	0,252	0,5	0,751	
différence	0,002	0	0,001	
erreur %	0,8	0	0,2	

TABLEAU III 14			
volume en ml	10	20	30
distance en mm	45,5	92	138
quantité d'acide introduite 10^{-3} mole	0,1 870	0,3 740	0,5 610
quantité d'acide calculée 10^{-3} M	0,1 857	0,3 755	0,5 633
différence	- 0,0 013	+ 0,0 015	+ 0,0 023
erreur %	- 0,9	0,5	0,5

Jusqu'à une teneur de M/50 l'acide salicylique peut être titré avec une précision meilleure que 1 %.

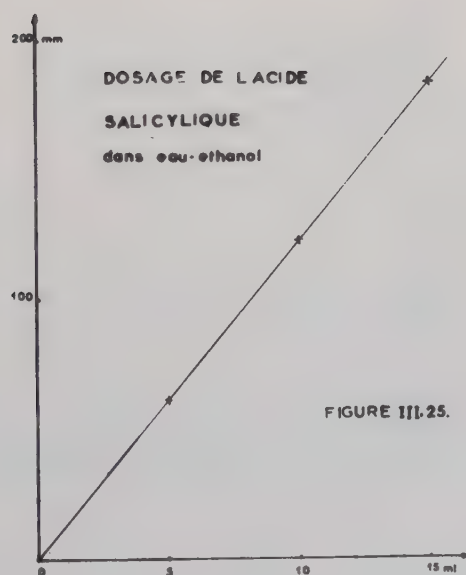


Figure III. 25

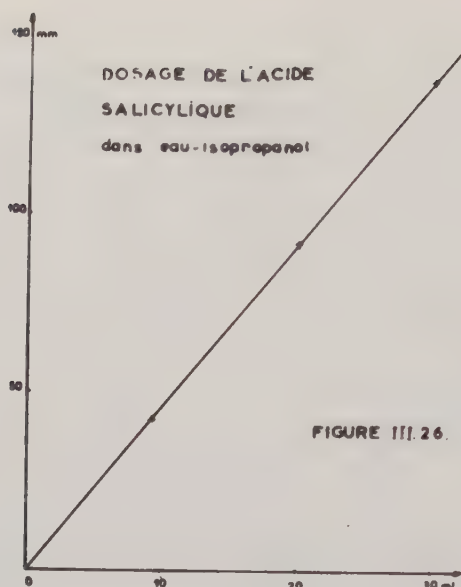


Figure III. 26

III. 5. 3. - Dosage du mélange des acides ortho et para hydroxybenzoïques.

En traçant l'enthalpogramme correspondant à la neutralisation d'un mélange d'acide salicylique et d'acide para hydroxybenzoïque on observe deux changements de pente (Figure III. 27).

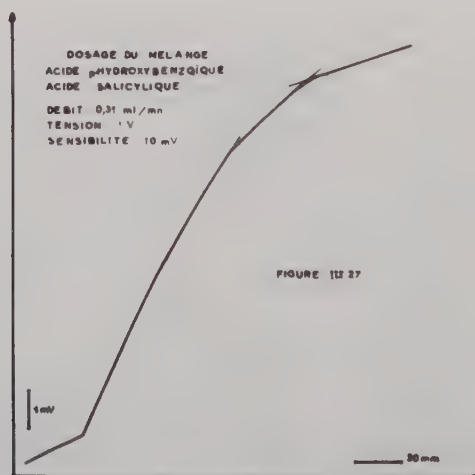


Figure III. 27

la première partie de la courbe correspond à la neutralisation des fonctions acides des deux composés, tandis que la seconde partie ne représente que l'action de l'alcali sur la fonction phénol de l'acide parahydroxybenzoïque. Avec un seul enthalpogramme il est possible d'avoir les quantités respectives des deux acides présents dans la prise d'essai.

Pour vérifier la proportionalité entre les distances et les concentrations des mesures ont été faites en mélangeant des quantités connues de solutions hydroalcaliques des deux acides. Le tableau III. 15 résume les résultats.

TABLEAU III. 15						
volume de la prise d'essai	acide salicylique			acide phydroxybenzoïque		
	5	10	15	5	10	20
distance en mm	24,25	48,75	71	24,75	48,75	97
quantité introduite $\times 10^{-3}$ mole	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	4,0
quantité calculée $\times 10^{-3}$ mole	0,9898	1,9898	2,979	1,0102	1,9898	3,960
différence	-0,0102	-0,0102	-0,021	+0,0102	0,0102	0,04
erreur %	1	1	0,6	+1	-1	-1

Le graphique III. 28 montre l'alignement satisfaisant des points représentatifs et le calcul donne une précision de l'ordre de 1 %.

Une autre série d'essais est faite avec des solutions moins concentrées les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU III. 16

	acide salicylique			acide p hydroxybenzoïque		
volume de la prise d'essai	5	10	15	5	10	15
distance en mm	12,25	24,5	37	12	24,5	36,5
quantité introduite : $\times 10^{-3}$ mole	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
quantité calculée : $\times 10^{-3}$ mole	0,5 000	1,000	1,51	0,4 898	1,000	1,4 898
différence	0	0	0,01	- 0,0 102	0	- 0,0 102
erreur %	0	0	1	- 2	0	- 0,7

Les quantités de l'ordre de 5×10^{-4} M sont une limite inférieure pour le dosage.

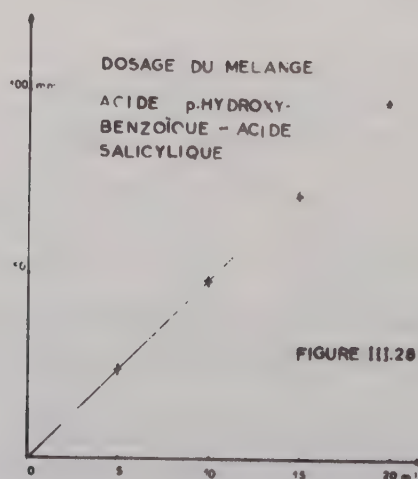


Figure III. 28

III. 5.4. - Conclusions sur le dosage des acides hydroxybenzoïques.

L'acide méta hydroxybenzoïque se comporte d'une manière analogue à l'acide para hydroxybenzoïque. Il est donc possible de doser simultanément l'acide méta hydroxybenzoïque et l'acide salicylique. Par contre avec les alcalis comme titrant la distinction entre les acides méta et para hydroxybenzoïque n'est pas possible. Pour séparer ces deux composés il faudrait faire intervenir une autre réaction comme une bromuration par exemple qui ne fournit pas les mêmes composés avec les acides méta et para (comme VIAL l'avait montré dans le cas des phénols isomères (128)). Nous n'avons pas entrepris cette étude, car nous avons voulu simplement demander que la méthode thermométrique convenait parfaitement pour le dosage des acides organiques soit seuls, soit en mélange dans des conditions de rapidité et de précision en tout point analogues au dosage des acides minéraux.

III. 6. - Conclusions générales sur le dosage des acides.

On conçoit que la méthode thermométrique permettant de suivre les étapes de la neutralisation des acides représente une technique simple susceptible d'être appliquée dans les milieux les plus divers avec des titrants appropriés et puisse convenir pour résoudre les nombreux problèmes posés par l'analyse des mélanges acides.

CHAPITRE IV

DOSAGE THERMOMETRIQUE PAR FORMATION
DE COMPLEXES.

La méthode thermométrique a surtout servi jusqu'ici (75% des publications environ) à étudier la formation des complexes. Les réactions de formation ou de transformation se font en général avec des variations d'enthalpie suffisamment élevées pour provoquer des effets thermiques décelables et permettre de suivre ainsi les diverses étapes des réactions. En fixant les conditions opératoires, il est possible d'utiliser également ces réactions de complexation pour effectuer des analyses quantitatives au moyen des titrages thermométriques.

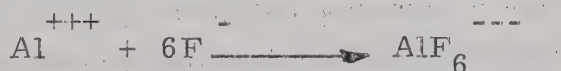
Nous décrivons, dans les paragraphes qui suivent nos études de dosages utilisant soit des complexes insolubles soit des complexes solubles.

IV. 1. - Dosage du fluorure de sodium par les sels d'aluminium.

Le dosage thermométrique du fluorure à l'aide d'une réaction de précipitation étudié dans le chapitre précédent a montré que les concentrations devaient être élevées parce que la variation d'enthalpie de la précipitation est faible, aussi avons nous orienté nos recherches vers des réactions plus énergétiques dans le domaine des complexes fluorés qui se forment facilement.

IV. 1. 1. - Résumé des travaux antérieurs.

A la suite de leurs travaux sur les complexes fluorés KURTENACKER et JURENKA (96) ont proposé un dosage quantitatif du fluorure au moyen d'une solution de sel d'aluminium. Le dosage repose sur la formation de l'ion AlF_6^{3-} selon la réaction.



qui est quantitative quand les ions formés sont éliminés sous forme de cryolite insoluble. Il suffit pour cela d'effectuer le dosage dans un milieu riche de NaCl et à chaud pour accélérer la réaction un peu lente à température ordinaire. Le point équivalent est déterminé par la réaction acide consécutive à l'hydrolyse du chlorure d'aluminium en excès.

La modification de FUCHS (53) (emploi d'un chlorure d'aluminium basique $xAlCl_3 \cdot Al(OH)_3$) ne semble pas avoir eu d'autres partisans et les méthodes volumétriques décrites dans la littérature ne diffèrent que par le choix de l'indicateur de fin de réaction.

Nous renvoyons le lecteur pour plus amples détails aux articles originaux ou aux revues générales de KLEMENT (93) ELWING (44) , Mc KENNA (106) , BUSCH et CARTER (25), RINCK (143) etc. . .

Les méthodes physico-chimiques ont été appliquées à ce dosage. Dès 1935, HARMS et JANDER (69) effectuèrent avec précision un dosage conductimétrique. La potentiométrie a plus particulièrement été étudiée par SCHLIEBS (151) , CHILTON et HORTON (33) , TALIPOV et TEODOROVICH (167) et a même conduit avec les travaux de OVSEPYAN et TARAYAN (121) à valoriser les idées de TANANAEV sur la structure des cryolites précipitées.

IV. 1. 2 - Composition de la cryolithe.

Les travaux des expérimentateurs soviétiques n'auraient pas attiré plus particulièrement notre attention si nous n'avions pas rencontré les mêmes difficultés que TANANAEV et TALIPOV (170) au cours des essais préliminaires à un dosage thermométrique du fluorure par une solution de sel d'aluminium.

Contrairement au composé préparé par fusion de AlF_3 et NaF , la cryolithe obtenue à partir des solutions de sels d'aluminium et de fluorure de sodium n'a pas la composition correspondante à la formule $\text{Na}_3 \text{AlF}_6$

Dès 1926 TOSTERUD (171) trouva par conductrimétrie que le rapport NaF/AlF_3 était de 2,5 au lieu de 3. Avec une méthode analytique

YATLOW montra que la valeur du rapport NaF/AlF_3 oscillait entre 2,4 et 2,8 (185). Ce même phénomène est décrit par BROSSET et WAHLBERG (22) et à partir des courbes de détermination des complexes hétérogènes des systèmes $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$ ils trouvent que dans certaines conditions de précipitation le rapport NaF/AlF_3 est de 2,6. Peu après, TANANAEV et TALIPOV qui cherchaient à mettre au point un dosage de l'aluminium par précipitation de la cryolithe, constatèrent qu'il fallait un gros excès de fluorure de sodium (10 à 20) pour obtenir un précipité correspondant à la composition théorique $\text{Na}_3 \text{AlF}_6$. Pour éclaircir ce point TANANAEV et LELCHUK (169) ont étudié le système $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ et trouvèrent que la phase solide ne comporte que deux composés.

1° - Un produit à solubilité non-congruente qui n'existe que pour teneurs en NaF supérieures à 1,4 % et de formule $\text{Na}_3 \text{AlF}_6$.

2° - Un produit à solubilité congruente qui existe pour les teneurs en NaF inférieures à 1,4 % et dont la formule s'écrit :



OVESPYAN (121) et SMIRNOV (153) apportent un peu plus tard une confirmation des résultats de TANANAEV et LELCHUK (169) tandis que les autres publications sur cette méthode de dosage ne font pas mention de la composition inattendue de la cryolithe précipitée.

IV. 1. 3. - Etude thermométrique de la formation de la cryolithe.

En admettant que la cryolithe qui précipite par action d'une solution de sel d'aluminium sur un fluorure de sodium à la composition $\text{Na}_3 \text{AlF}_6$ nous pouvons calculer la variation d'enthalpie de la réaction.



$$\Delta H = - 13 \text{ Kcal/mole.}$$

Cette valeur n'est qu'approximative car les données de la littérature ne sont pas concordantes.

L'enthalpogramme de la Figure IV. 1. obtenu en versant une solution de chlorure d'aluminium 2M dans une solution de fluorure de sodium montre bien que la réaction de formation de la cryolithe est exothermique et que les effets thermiques dus à la complexation et à la précipitation sont importants.

Nous pouvons distinguer sur l'enthalpogramme trois parties différentes qui correspondent aux phénomènes suivants :

1 - De A en B la solution de chlorure d'aluminium réagit sur le fluorure de sodium en solution pour former les complexes fluo-aluminés. Comme les ions F^- sont en excès par rapport aux ions Al^{+++} il est probable que c'est le complexe le plus riche en fluor qui se forme, c'est à dire la cryolithe qui précipite. Vers le point équivalent la concentration en ion fluorure est faible et la cryolithe dont la solubilité est de 41mg/100 cm³ ne précipite plus, d'autres complexes moins riches en fluor peuvent se former au sein de la solution. Cette transformation expliquerait l'arrondi final de la courbe de titrage au voisinage de B.

2 - De B en C la cryolithe formée au cours du stade pré-

cèdent se redissout dans le chlorure d'aluminium en excès. Cette réaction a été expliquée par SAVCHENKO et TANANAEV (147) à la suite de leurs travaux sur les systèmes $\text{AlCl}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ qu'ils ont étudié à l'aide de la potentiométrie et de la méthode thermométrique. Ils ont mis en évidence la formation de l'ion AlF_2^+ et proposent le mécanisme suivant pour la redissolution de la cryolithe.



Il faudrait donc 2Al^{+++} pour redissoudre 1 Al combiné sous forme de cryolithe. Cela se traduirait sur l'enthalpogramme par une distance BC double de la distance AB. En milieu aqueux la distance BC est en général inférieure au double de celle de AB (Figure IV. 1) mais dans les milieux hydroalcooliques, où les changements de pente sont plus marqués le rapport des distances est sensiblement voisin de 2 ce qui confirmerait l'hypothèse de SAVCHENKO et TANANAEV.

3 - De C en D la réaction endothermique de redissolution est achevée et la partie rectiligne correspond à la dilution exothermique du chlorure d'aluminium dans la solution titrée.

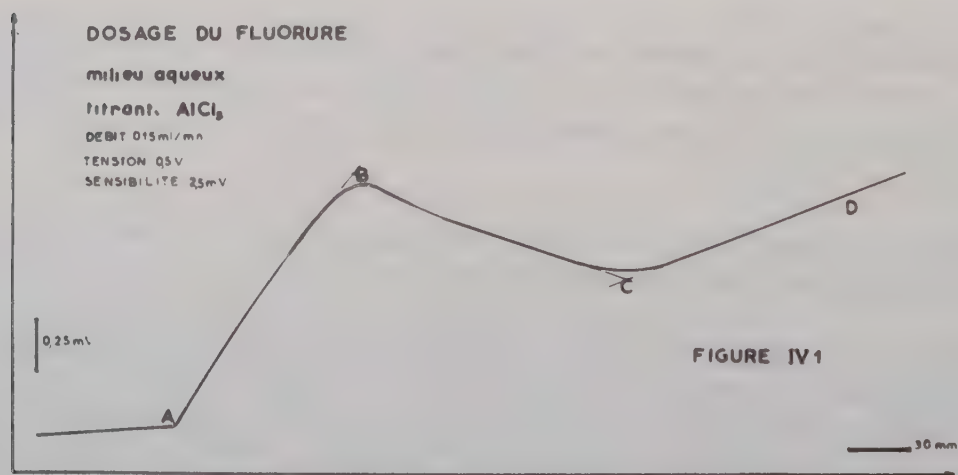


Figure IV. 1.

L'enthalpogramme tel qu'il se présente sur la Figure IV. 1 n'est pas exploitable pour un dosage quantitatif. Il faut réduire la partie arrondie au voisinage du point équivalent afin de mieux localiser le terme de la réaction de formation de la cryolithe. Nous avons pu constater au cours d'essais que l'alcool, le chlorure de sodium et un tampon acétique ajoutés à la solution à doser conduisaient à des enthalpogrammes avec des changements de pente très nets.

Nous avons également remarqué au cours des premières expériences quantitatives que le rapport F/Al calculé d'après les quantités respectives de fluorure de sodium et de chlorure d'aluminium utilisées n'atteignait pas la valeur 6 mais une valeur voisine de 5, 8. Pour confirmer ou infirmer ce résultat nous avons préparé une solution de fluorure de sodium M/2 par pesée de NaF et différentes prises d'essai de cette solution ont été dosées en milieu hydroalcoolique par la méthode thermométrique avec du chlorure d'aluminium 1, 946 M.

Trois essais différents ont fourni des rapports F/Al de 5,76. Cette valeur est identique à celle du composé $11 \text{ NaF} \cdot 4 \text{ AlF}_3$ découvert par TANANAEV et LELCHUK. Nous avons admis que le composé qui se formait au cours du dosage correspondait à la formule précédente que nous utiliserons dans la suite pour nos calculs.

IV. 1. 4. - Dosage du fluorure de sodium en milieu alcoolique.

L'addition d'alcool au milieu de façon à avoir une teneur finale de 30 % environ fait décroître la solubilité de cryolithe. De ce fait la partie arrondie de la courbe de titrage au voisinage du point équivalent disparaît pour faire place à un changement de pente très net. De plus la capacité calorifique de la solution à doser diminue et les effets thermiques enregistrés sont plus importants pour des quantités de réactif égales. Comme le montre la Figure IV. 2, l'enthalpogramme est amélioré et les résultats de nos essais effectués avec les volumes différents d'une même solution M/2 de fluorure de sodium sont consignés dans le tableau IV. 1. auquel correspond le graphique de proportionnalité IV. 3.

La précision moyenne de ce dosage est supérieure à 0,5 % et il est possible de doser des quantités limites inférieures de $5 \cdot 10^{-3}$ mole.

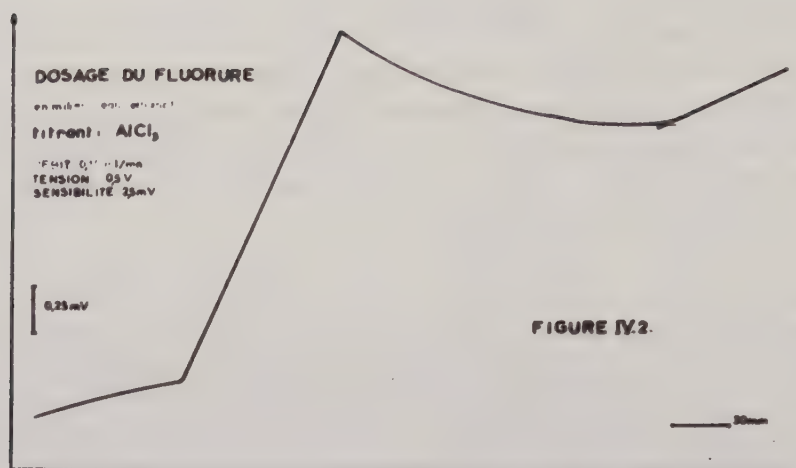


Figure IV. 2.

TABLEAU IV. 1.

volume en ml de la prise d'essai	10	20	30	40	50	70
distance en mm	44	88	131	176	219	306
quantité de NaF introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,5	1	1,5	2	2,5	3,5
quantité de NaF trouvée $\times 10^{-2}$ mole	0,498	0,997	1,485	1,995	2,483	3,469
différence	0,002	0,003	0,005	0,005	0,007	0,031
erreur %	0,4	0,3	0,3	0,25	0,4	0,9

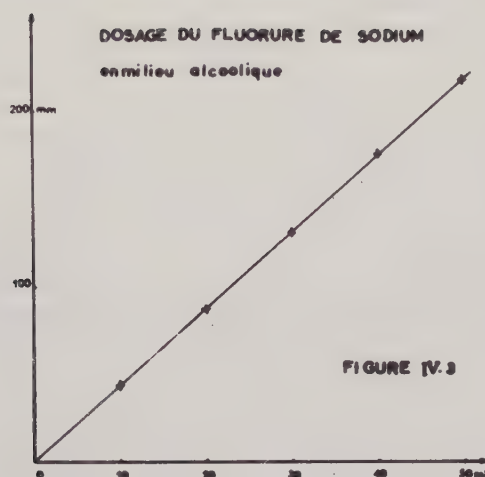


Figure IV. 3

IV. 1. 5. Dosage du fluorure de sodium par le chlorure d'aluminium en présence de NaCl.

La présence d'un sel de sodium modifie la solubilité de la cryolithe LELCHUK et RUTSKAYA (102) ont établi des tableaux de solubilité de la cryolithe 11 NaF, 4 AlF_3 en présence de sels sodiques d'acides organiques. KURTENACKER et JURENKA (96), SAYLOR et LARKIN (148) signalent que le chlorure de sodium favorise le dosage, ce que nous avons constaté dans nos expériences préliminaires qualitatives. Les enthalpogrammes présentent des brisures nettes Figure IV. 4.

Pour réaliser ce dosage il suffit de diluer la prise d'essai avec une solution de chlorure de sodium 2 M avant d'effectuer le titrage. Le tableau IV. 2. et la Figure IV. 5. résument les résultats obtenus pour des prises d'essai différentes dans une même solution de fluorure de sodium M/2.

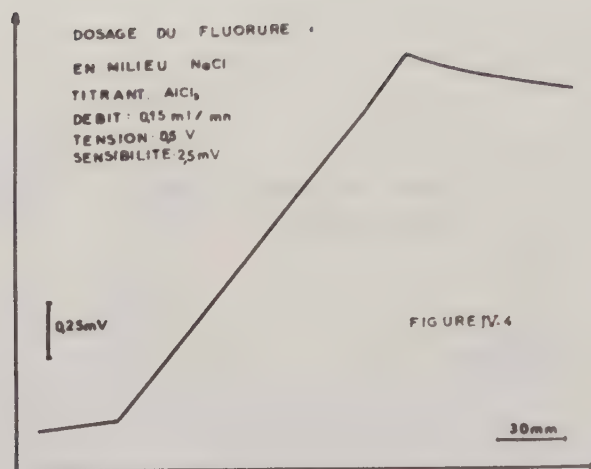


Figure IV. 4.

TABLEAU IV. 2.				
: volume en ml de la	:	:	:	:
: prise d'essai	: 20	: 30	: 40	: 50
: distance en mm	: 88	: 131	: 175	: 218,5
: quantité de NaF intro-	:	:	:	:
: duite x 10^{-2} mole	: 1	: 1,5	: 2	: 2,5
: quantité de NaF trou-	:	:	:	:
: vée x 10^{-2} mole	: 0,997	: 1,485	: 1,984	: 2,478
: différence	: 0,003	: 0,005	: 0,016	: 0,022
: erreur %	: 0,3	: 0,3	: 0,8	: 0,9

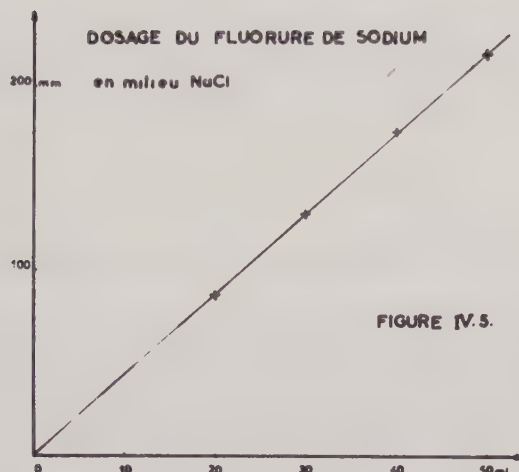


Figure IV. 5.

La précision du dosage est voisine de 0,5 % et la quantité limite dosable est de $5 \cdot 10^{-3}$ mole.

IV. 1. 6. - Dosage du fluorure de sodium en présence de tampon acétique.

HARMS et JANDER effectuaient le dosage conductrimétrique dans un milieu tamponné par une solution d'acide acétique + acétate de sodium. Avec la méthode thermométrique la présence du tampon acétique conduit à des enthalpogrammes caractérisés par des arcs de courbes très tendus. Figure IV. 6.

Les essais systématiques effectués avec la même solution de fluorure de sodium que pour le dosage précédent en ajoutant à la prise d'essai 20 ml de tampon acétique à pH = 4,5 (solution équimoléculaires) donnent des résultats identiques aux précédents.

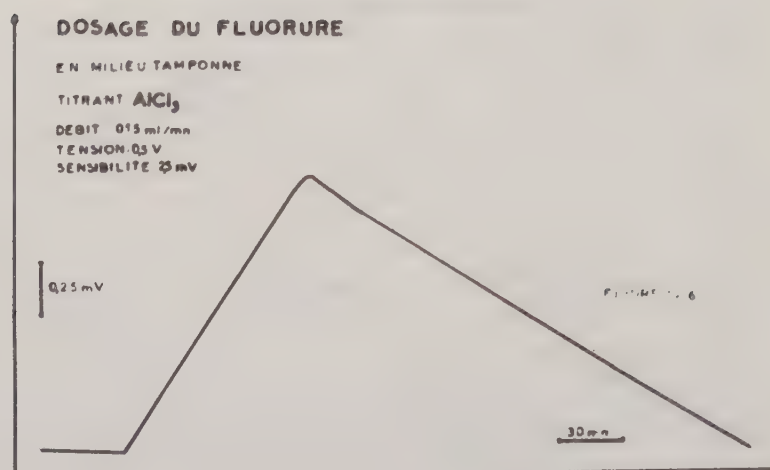


Figure IV. 6.

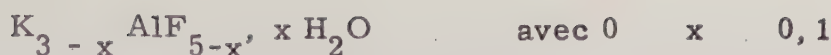
IV. 2. - Dosage du fluorure de potassium par les sels d'aluminium.

Lorsque l'ion fluorure à doser se trouve en présence de cations potassium, s'il s'agit en particulier d'une solution de fluorure de potassium, il y a lieu de tenir compte de la composition des cryolithes potassiques différentes des cryolithes sodiques.

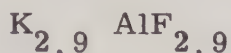
IV. 2. 1. - Composition des cryolithes potassiques.

Le fluorure de potassium forme avec des sels d'aluminium l'hexafluoroaluminate de potassium de composition analogue à la cryolithe d'où son nom de cryolithe potassique. Comme pour le sel sodique correspondant, la cryolithe potassique n'a pas une composition qui correspond à la formule de l'hexafluoroaluminate K_3AlF_6 .

BROSSET (21) d'une part et PAINE et PEARSON (122) d'autre part ont essayé de déterminer la structure et la formule de la cryolithe potassique. Tous les trois arrivent à la conclusion que le composé n'a pas de composition déterminée et ils proposent de lui attribuer la formule



Toutefois à partir des renseignements radiocristallographiques BROSSET pense que le produit précipité à partir des solutions aqueuses pas trop riches en KF doit correspondre à la formule

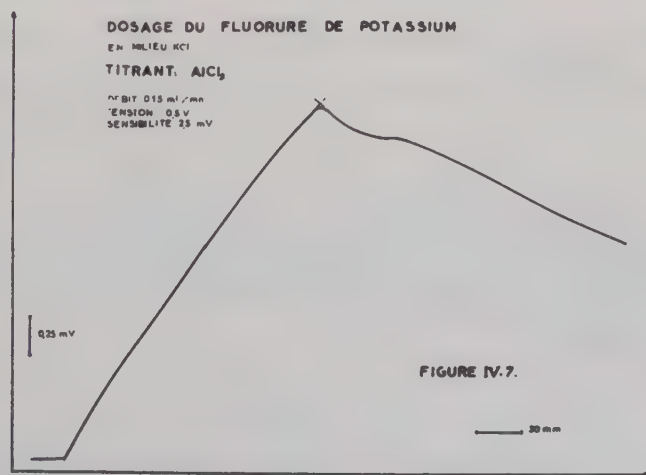


et qu'il faut une forte concentration en ion KF pour atteindre $K_3 AlF_6$.

Ne possédant pas de renseignements plus précis sur la formule du précipité nous avons effectué une série d'essais pour vérifier - 1° - s'il est possible de définir dans des conditions déterminées la composition du précipité - 2° - si un dosage est possible moyennant un étalonnage préalable.

IV.2.2. - Titration du fluorure de potassium par le chlorure d'aluminium en milieu KCl.

Avec la même solution titrante que pour les dosages précédents (solution $AlCl_3$ 1,946 M) nous avons effectué des titrages avec une solution de fluorure de potassium M/2 préparée par pesée du composé pur. Chaque prise d'essai est ensuite diluée par une solution de KCl 2 M. L'enthalpogramme obtenu est représenté sur la Figure IV.7. il ressemble beaucoup à celui réalisé avec les solutions sodiques correspondantes. Les résultats des mesures sont consignés



dans le tableau IV. 3.

TABLEAU IV. 3.				
volume en ml de la prise d'essai	20	30	40	50
distance en mm entre les brisures	86, 5	130	171, 5	215
quantité de NF introduite $\times 10^{-2}$ mole	1	1, 5	2	2, 5
quantité de AlCl_3 versée $\times 10^{-3}$ mole.	1, 706	2, 56	3, 382	4, 239
rapport F/Al	5, 86	5, 86	5, 91	5, 9

Le rapport F/Al calculé dans le tableau IV. 3. indiquerait que la cryolithe potassique formée avec les conditions expérimentales aurait la composition



ce qui est en accord avec les hypothèses de BROSSET.

En admettant que le composé formé est $\text{K}_{2,9}\text{AlF}_{5,9}$ un dosage est envisageable car les rapports trouvés ne s'écartent pas plus de 1 % de la valeur 5, 9.

Le tableau IV. 4. auquel correspond le graphique de la Figure IV. 8. prouve que la proportionnalité entre les distances et les concentrations est bonne et que la précision a une valeur moyenne de :

TABLEAU IV. 4.

volume en ml de la prise d'essai	20	30	40	50
distance en mm entre les brisures	86,5	130	171,5	215
quantité de KF introduite $\times 10^{-2}$ mole	1	1,5	2	2,5
quantité de KF trouvée $\times 10^{-2}$ mole	1,001	1,51	1,995	0,001
différence	0,007	0,01	0,005	0,001
erreur %	0,7	0,7	0,01	0,0

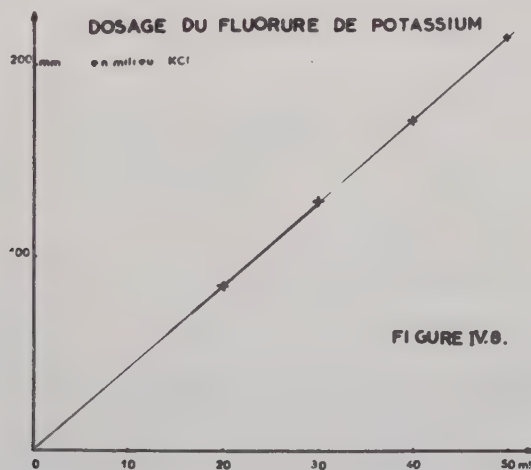


Figure IV. 8.

IV.2.3. - Titrage du fluorure de potassium par AlCl_3 en milieu NaCl .

Si dans les expériences précédentes on dilue la prise d'essai par une solution de NaCl au lieu d'une solution KCl 2M les titrages effectués avec la même solution de fluorure de potassium et une solution titrante 1,964 M ont donné des enthalpogrammes analogues à la Figure IV. 9 et les résultats rassemblés dans ce tableau IV. 5.

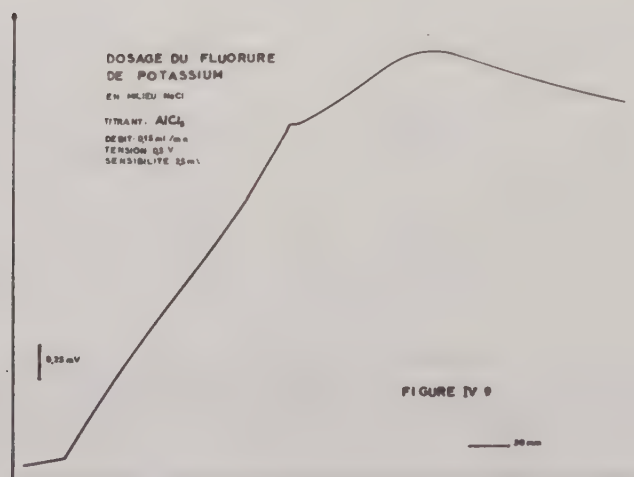


Figure IV. 9

La valeur du rapport F/Al se rapproche de celle de TANANAEV et LELCHUK. Cela conduit à supposer que le composé qui se formerait à partir des ions F^- Al^{+++} Na^+ K^+ Cl^- serait $11 \text{ NaF} - 4 \text{ AlF}_3$. Cette hypothèse est également étayée par le fait que la solubilité de l'hexafluoroaluminate de potassium est environ 3 fois plus élevée que celle du sel de sodium correspondant.

TABLEAU IV. 5.

volume en ml de la prise d'essai	10	20	30	40	50
distance en mm entre les brisures	44	87	129	174	217
quantité de KF introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,5	1	1,5	2	2,5
quantité de $AlCl_3$ $\times 10^{-3}$ mole	0,876	0,996	1,476	1,992	2,485
rapport F/Al	5,7	5,77	5,84	5,77	5,78

En supposant que le composé formé dans le milieu riche en ions Na^+ est $11 NaF$, $4 AlF_3$, le dosage du fluorure de potassium par le chlorure d'aluminium fournit les résultats du tableau IV. 6. auquel correspond le graphique de la Figure IV. 10.

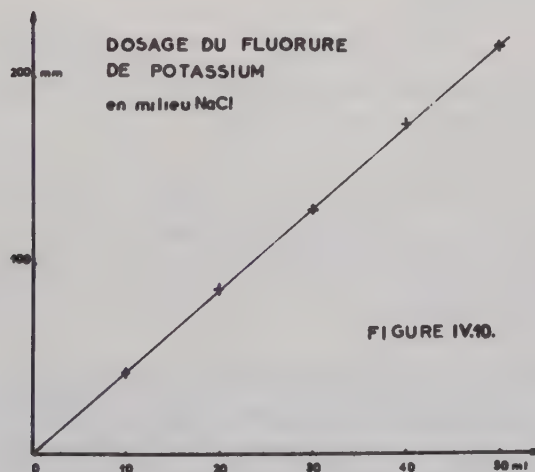


TABLEAU IV. 6.					
volume en ml de la prise d'essai	10	20	30	40	50
distance en mm entre les brisures	44	87	129	174	215
quantité de KF introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,5	1	1,5	2	2,5
quantité de KF trouvée $\times 10^{-2}$ mole	0,504	0,996	1,48	1,99	2,46
différence	+0,004	-0,004	-0,02	0,001	0,04
erreur %	+0,8	-0,5	1,5	0,5	1,68

IV. 2. 4. - Titration du fluorure de potassium par le chlorure d'aluminium dans l'alcool éthylique.

Avec la même solution titrante 1,964 M et la même solution de fluorure de potassium M/2 quelques essais sont effectués en opérant dans un milieu eau-alcool éthylique 1/1.

L'enthalpogramme obtenu est représenté sur la Figure IV. 11. La courbe présente un méplat vers le point équivalent. En mesurant la distance entre l'origine et la première brisure nous pouvons dresser le tableau et calculer le rapport F/Al.

Le rapport F/Al va en croissant en même temps que les quantités de produit à titrer. Il n'est donc pas possible de baser un dosage sur ce mode opératoire. Nous pouvons cependant remarquer que la composition du précipité a tendance à se rapprocher de la formule de l'hexafluoroaluminate.

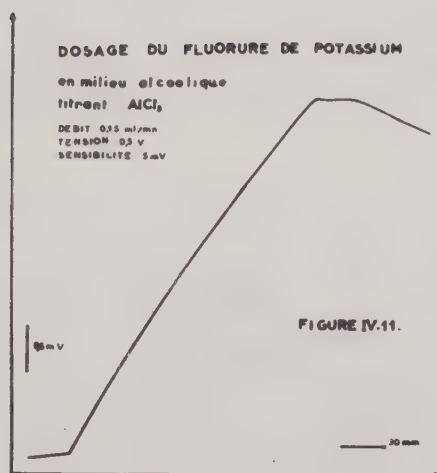


Figure IV. 11

TABLEAU IV. 7.				
volume en ml de la prise d'essai	20	30	40	50
distance en mm entre les deux brisures	87,5	128,5	168,5	210
quantité de KF introduite x 10^{-2} mole	1	1,5	2	2,5
quantité de AlCl_3 versée x 10^{-3} mole	1,782	2,558	3,355	4,18
rapport F/Al	5,74	5,86	5,96	5,98

IV.2.5. - Titration du fluorure de potassium en milieu tamponné $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$.

De la manière que précédemment quelques essais ont été effectués en diluant la prise d'essai par 50 ml de solution tampon, acide acétique-acétate de sodium dont le pH est 4,5 (solution M équimolaire). Comme avec le milieu hydroalcoolique l'enthalpogramme présente un méplat, Figure IV. 12. Nous n'avons considéré que la première brisure qui

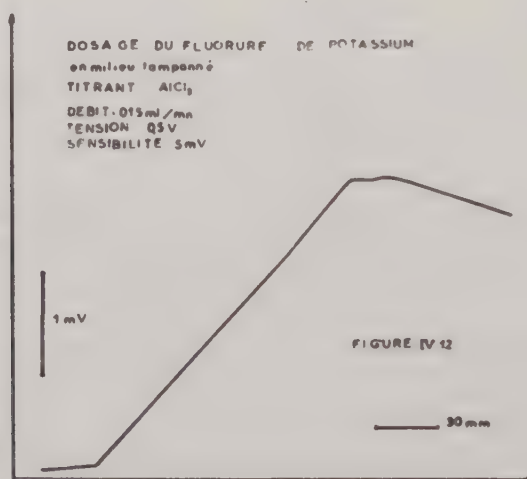


Figure IV. 12

est plus nette pour établir le tableau suivant, la solution titrante et la solution à titrer étant les mêmes que précédemment (1,964 M et M/2 respectivement).

Le rapport F/Al est sensiblement voisin de 6 et avec ces conditions opératoires il est raisonnable de supposer que le composé formé est K_3AlF_6 .

TABLEAU IV. 8

volume en ml de la prise d'essai	20	30	40	50
distance en mm entre les brisures	84	125	169	210
quantité de KF introduite $\times 10^{-2}$ mole	1	1,5	2	2,5
quantité de AlCl_3 versée $\times 10^{-3}$ mole	1,672	2,489	3,365	4,181
rapport F/Al	5,98	6,03	5,94	5,98

L'addition d'un tampon acétique est recommandé par HARMS et JANDER dans la méthode conductimétrique de dosage des ions F^- , mais nous n'avons pas pu expliquer son rôle dans la formation de l'ion AlF_6^{3-} .

En admettant cette formation de l'anion AlF_6^{3-} , un dosage du fluorure de potassium est envisageable avec les conditions expérimentales fixées au début de ce paragraphe comme en témoigne le tableau IV. 9. et le graphique de la Figure IV. 13.

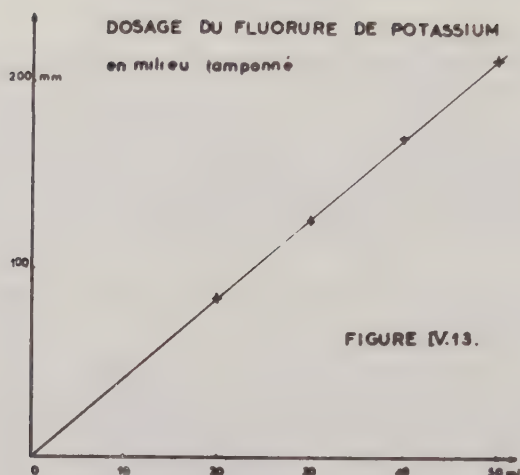


Figure IV. 13

TABLEAU IV. 9				
: volume en ml de la	:	:	:	:
: prise d'essai	: 20	: 30	: 40	: 50
: distance en mm en-	:	:	:	:
: tre les brisures	: 84	: 125	: 169	: 210
: quantité de KF intro-	:	:	:	:
: duite x 10^{-2} mole	: 1	: 1,5	: 2	: 2,5
: quantité de KF trou-	:	:	:	:
: vée x 10^{-2} mole	: 1,003	: 1,493	: 2,018	: 2,508
: différence	: 0,003	: 0,007	: 0,018	: 0,009
: erreur %	: 0,3	: 0,5	: 0,9	: 0,4

IV. 2. 6. - Conclusions sur les dosages des fluorures avec le chlorure d'aluminium.

Le fluorure de sodium se dose plus facilement par AlCl_3 que le fluorure de potassium parce que le composé formé est mieux défini. La précision du dosage en est meilleure et les conditions opératoires sont moins draconiennes.

Il est également concevable de doser thermométriquement l'aluminium selon la même réaction en transposant par exemple le procédé de PENDER (130). Mais la méthode thermométrique ne présente pas alors beaucoup d'avantages sur les autres méthodes de dosage de ce cation.

IV. 3. - Dosage d'un mélange d'amines par formation de complexes.

La fabrication industrielle de l'éthylènediamine par action de l'ammoniac sur les hydrocarbures chlorés fournit outre le produit recherché toute une série de polyamines aliphatiques dont la principale en quantité est la diéthylène triamine.

Le mélange de ces amines avec de l'ammoniac ou des sels d'ammonium est d'une analyse difficile et longtemps les seules méthodes en usage étaient l'analyse élémentaire et la distillation. Il est évident que la précision et la rapidité n'étaient pas excellentes.

Nous avons essayé d'appliquer la méthode thermométrique à ce problème en recherchant une réaction ou un procédé qui puisse conduire à un dosage simultané de ces composés. Contrairement à certains polyacides les chaleurs de neutralisation et les forces des fonctions amines sont très voisines de sorte que l'action d'un titrant acide ne permet pas de distinguer les différentes fonctions amines sauf en milieu très concentré. L'usage des milieux non-aqueux et l'addition de composés tiers à la solution à titrer ne nous a pas donné les meilleurs résultats aussi avons nous orienté nos recherches vers le domaine des complexes et notamment ceux du cuivre.

IV. 3. 1. - Dosage de l'éthylène diamine par le sulfate de cuivre.

D'après les indications de la littérature, l'éthylène diamine (que nous désignerons comme habituellement par "en") forme avec le cuivre

un complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ avec un effet thermique important (17 à 30 Kcal/mole selon les auteurs et les milieux choisis). Les enthalpogrammes que nous avons obtenus (ex. fig. IV. 14) en ajoutant un sel de cuivre M (nitrate ou sulfate) à une solution d'en M/5 contenant du nitrate d'ammonium, ont permis d'établir le tableau IV. 10 et la droite de proportionnalité de la figure IV. 15 montrant que le dosage de la base est possible dans ces conditions avec une précision de l'ordre de 3 % et que le complexe $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$, s'il se forme lorsqu'on ajoute le cuivre en excès, ne se manifeste pas sur l'enthalpogramme.

En faisant couler une solution de sulfate de cuivre M dans une solution d'éthylène diamine M/5 environ contenant du nitrate d'ammonium, on a obtenu l'enthalpogramme de la figure IV. 14. Les brisures marquant le début et la fin de réaction sont nettes. Afin de connaître la composition du complexe formé nous avons effectué une série d'essais avec une solution 0,195 M d'éthylène-diamine (solution commerciale diluée) ce qui nous a permis de dresser le tableau suivant IV. 10.

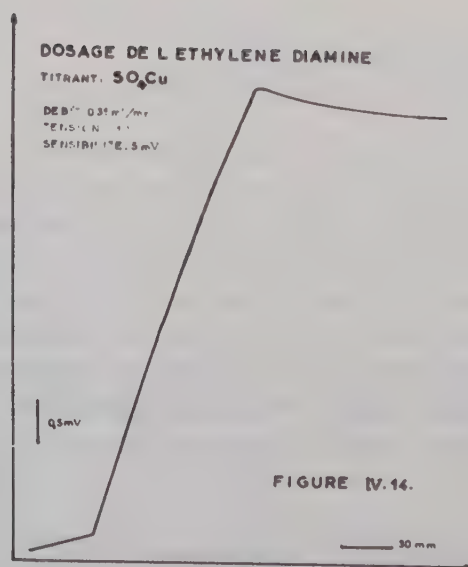


Figure IV. 14

TABLEAU IV. 10			
volume en ml de la prise d'essai	10	15	20
distance en mm entre les brisures	47,5	71	95
quantité de en introduite ($\times 10^{-3}$ mole)	1,95	2,925	3,9
quantité de Cu^{++} versée ($\times 10^{-3}$ mole)	0,966	1,444	1,93
rapport en/Cu	2,02	2,025	2,02
volume en ml de la prise d'essai	10	15	20
distance en mm entre les brisures	47,5	71	95
quantité d' "en" introduite ($\times 10^{-2}$ mole)	1,95	2,925	3,9
quantité d' "en" trouvée ($\times 10^{-2}$ mole)	1,932	2,888	3,860
différence	0,018	0,037	0,040
erreur %	1	1,3	1

Le rapport, voisin de 2, indique la formation du complexe Cu(en)_2^{2+} .

En supposant qu'il est ainsi un dosage de l'éthylène diamine par cette méthode est envisageable comme le prouve le tableau IV. 10 auquel correspond le graphique de la figure IV. 15.

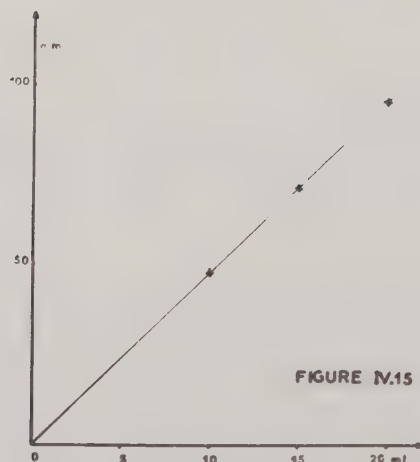


Figure IV. 15

IV.3.2. - Dosage de la diéthylène triamine par le nitrate de cuivre.

Les renseignements de la littérature sur les complexes de la diéthylène-triamine ("den") ne sont pas directement exploitables pour le problème que nous nous proposons d'étudier. Aussi avons-nous tracé directement quelques enthalpogrammes en faisant couler une solution de sel de cuivre 2 M environ dans une solution de "den" à laquelle divers composés sont ajoutés afin de déterminer les conditions optima pour un dosage quantitatif.

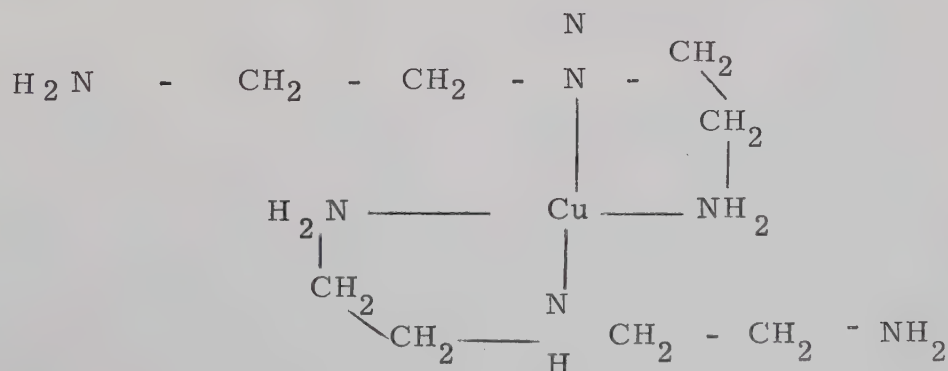
Dans un milieu purement aqueux, c'est le nitrate de cuivre qui donne les meilleurs enthalpogrammes. La figure IV. 16 représente un exemple. On peut distinguer deux changements de pente, et les différentes mesures effectuées avec une même solution de "den" 0,4 113 M permettent de calculer les rapports $\text{coordonat}/\text{métal}$.

TABLEAU						
volume en ml de la prise d'essai	2	4	6	8	10	12
distance 1°	21	4 2	6 2	8 3	1 04	126
entre						
les brisures 2°	20	4 2	63	8 3	104	125
quantité de den introduite (x10 ⁻² mole)	0,0823	0,1645	0,2467	0,3290	0,4113	0,4936
quantité de Cu ⁺⁺ versée 1°	0,0413	0,0826	0,1219	0,1632	0,2045	0,2477
(x10 ⁻² mole)						
Total	0,0806	0,1652	0,2457	0,3264	0,4090	0,4934
rapports						
1°brisure den/Cu ⁺⁺	1,99	1,99	8,02	2,01	2,01	1,99
Total...	1,02	0,99	1,00	1,01	1,00	1,00

Le premier complexe formé correspond à la réaction



que l'on représente ainsi en tenant compte de la tétracoordination du cuivre.



Quand en concentration de "den" croit, l'enthalpogramme (figure IV. 18) se déforme et une brisure apparaît sans être toutefois nette ; elle correspond à un rapport den/Cu = 1,5 c'est à dire au complexe



Le tableau IV. 11 et la figure IV. 18 montrent alors les possibilités de dosage de la "den" par le nitrate de cuivre en milieu aqueux.

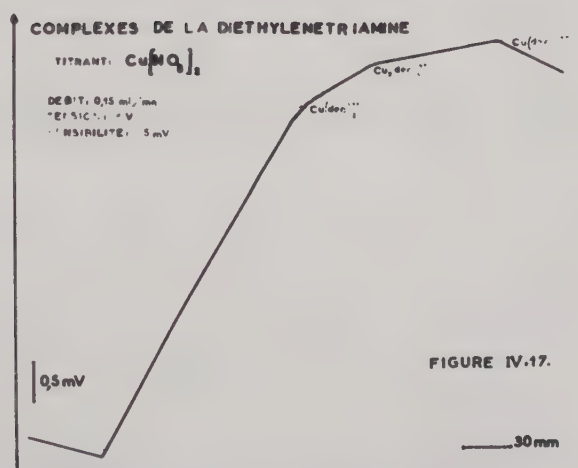


Figure IV. 17

TABLEAU IV. 11

volume en ml de la prise d'essai	: 2	: 4	: 6	: 8	: 10	: 12
distance totale entre les brisures	: 11	: 84	: 125	: 166	: 208	: 251
quantité de "den" introduite x 10 ⁻² mole	: 0,0 823	: 0,1 645	: 0,2 467	: 0,3 290	: 0,4 113	: 0,4 936
quantité de "den" trouvée x 10 ⁻² mole	: 0,0 806	: 0,1 652	: 0,2 457	: 0,3 264	: 0,4 090	: 0,4 934
différence	: 0,002	: 0,001	: 0,001	: 0,003	: 0,002	: 0,000
erreur %	: 3	: 0,8	: 0,4	: 1	: 0,5	: 0

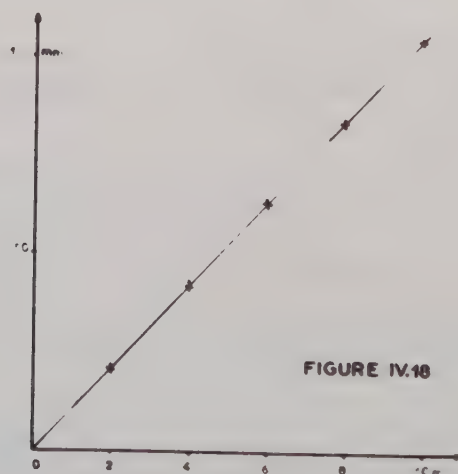


Figure IV. 18

Nous avons de plus observé que la présence d'un sel d'ammonium (par exemple NH_4Cl) qui existe en général comme impureté dans la diéthylène triamine brute) perturbe considérablement un tel dosage en déplaçant les brisures. Nous n'avons pas approfondi ce problème mais il serait évidemment à résoudre pour pouvoir proposer un dosage convenable de cette base commerciale. Nous avons, quant à nous, préféré examiner la possibilité d'un dosage simultané des deux premières amines en mélange en raison de l'intérêt industriel qu'il présente.

Dosage de l'éthylène diamine et de la diéthylène triamine en mélange.

Dans les conditions de notre dosage, nous avons vu que l'éthylène diamine ne forme qu'un seul complexe avec le cuivre tandis que la diéthylène triamine en forme deux. L'enthalpogramme du mélange des deux amines présentera donc en principe deux brisures. La première branche de la courbe correspondant à la somme des deux amines et la seconde branche à la quantité de diéthylène triamine seule. C'est ce qu'on veut vérifier en interprétant les enthalpogrammes que nous avons obtenus en utilisant du nitrate de cuivre comme titrant et dont un exemple est représenté par le figure IV. 19

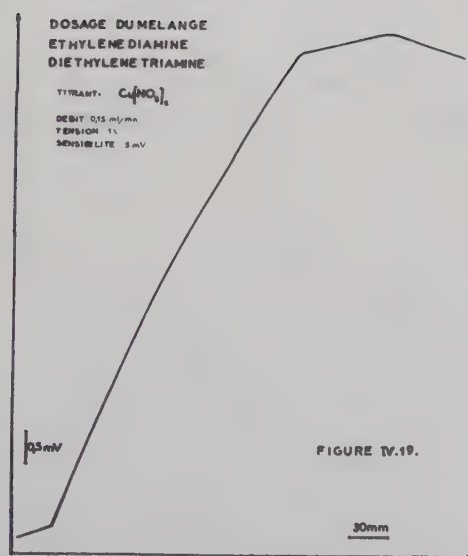


Figure IV. 19

Les résultats sont consignés dans le tableau IV. 12.

TABLEAU IV. 12						
volume en ml d'amine de la prise d'essai	" en "			" den "		
	5	10	15	4	6	8
quantité d'amine introduite ($\times 10^{-2}$ mole)	0,2348	0,4697	0,704	0,1645	0,2467	0,3290
quantité de trouvée ($\times 10^{-2}$ mole)	0,240	0,4639	0,713	0,1690	0,2437	0,3263
différence	0,006	0,006	0,009	0,0045	0,0030	0,003
erreur	2,4	1,5	1,3	2,6	1,2	1

La précision de ces dosages n'est environ que de 2% mais pour un contrôle de fabrication par exemple, cette méthode rapide présente certainement de l'intérêt.

CHAPITRE V

DOSAGES THERMOMETRIQUES DES CATIONS

SODIUM - POTASSIUM et BERYLLIUM.

Il existe un tel nombre de méthodes de titrage des cations usuels qu'il n'apparaît pas très utile de faire appel à un dosage thermométrique pour déterminer la plupart d'entre eux. Il faut cependant convenir que les analystes en sont encore à souhaiter une méthode volumétrique rapide et suffisamment précise pour doser les cations alcalins tels que le sodium et le potassium. Le beryllium ne se dose pas non plus facilement, surtout en présence d'aluminium qui l'accompagne généralement dans ses minerais. Quel secours peut apporter la thermométrie à la résolution de tels problèmes ? C'est précisément les questions que nous nous sommes posées et auxquelles le présent chapitre a la prétention de répondre.

V. 1. - Dosage thermométrique du sodium.

V. 1. 1. - Le problème du dosage du sodium.

Abondamment présent à la surface du globe, constituant de la plupart des minerais, des matières premières, des produits chimiques fabriqués et utilisés en gros tonnages, le sodium est l'élément qu'on dose le plus souvent "par différence" faute de pouvoir le faire directement avec suffisamment d'exactitude et de rapidité. Si l'on se reporte aux divers articles d'ensemble de FRESSENIUS et BRENNER (52) de DUPUIS (41) de BURTON (23-4) et de BELCHER (9-13) on constate que les analyses gravimétriques de ce cation reposent sur la faible solubilité du pyroantimoniate, ou de divers acétates triples, ou de divers sels organiques (dioxytartrate, 1-naphtylamine-8 sulfonate, sels de l'acide resorcine disulfonique, ou des acides méthoxyarylacétiques). Quelques méthodes volumétriques (acidimétrie, iodométrie, oxydo-réduction, argentométrie, complexométrie) ont été proposées mais en fait ce sont des méthodes indirectes qui dosent un autre cation en relation connue avec le sodium. Depuis une vingtaine d'années se sont développées des méthodes physiques relativement rapides et très utiles dans le cas du dosage des alcalins : particulièrement la spectrophotométrie de flamme et la spectrophotométrie par absorption atomique.

V. 1. 2. - Utilisation des complexes fluorés pour le dosage du sodium.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, le fluoaluminate de sodium est très peu soluble dans l'eau (410 mg/l) et WILKS (180) puis BATES et BELCHER le signalent comme moyen de détection du sodium. TALISOV et SOFIEKOVA (168) ont décrit un dosage gravimétrique de ce cation par précipitation au moyen d'hexafluoroaluminate d'ammonium. Après centrifugation, lavage et séchage le précipité était pesé et les

auteurs lui attribuaient la composition Na_3AlF_6 . Nous basant sur de telles observations et surtout sur notre étude du dosage des ions fluorure par précipitation de la cryolithe sodique (chapitre IV), nous avons envisagé un dosage thermométrique du sodium faisant appel à de tels complexes fluorés.

Trois techniques furent envisagées :

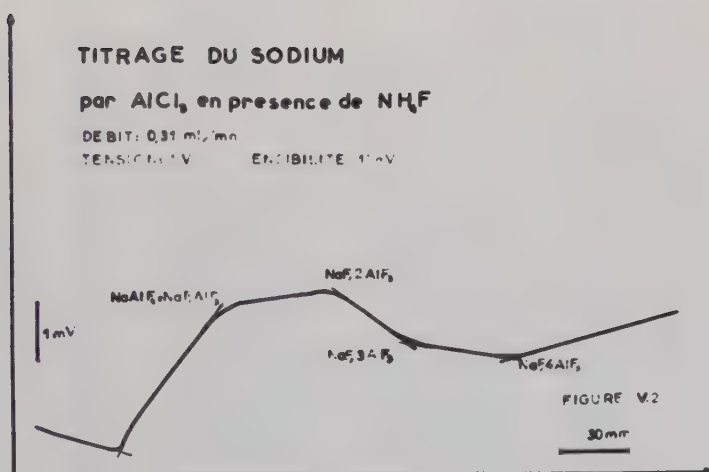
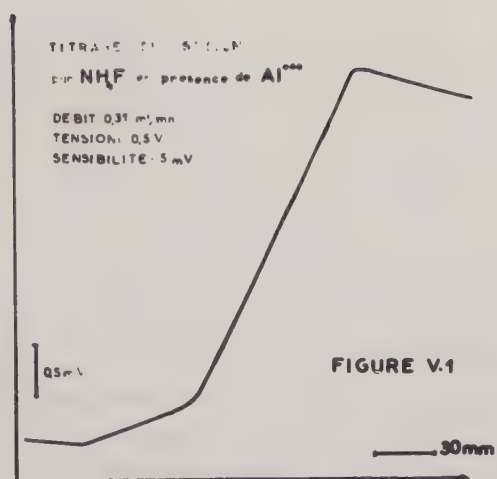
1° - L'utilisation d'acide fluoaluminique H_3AlF_6 comme titrant n'est pas recommander en raison de son caractère corrosif à la concentration élevée nécessaire. Nous l'avons préparé selon la méthode de WILKS en dissolvant de l'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité dans l'acide fluorhydrique.

2° - L'utilisation de fluorure d'ammonium comme titrant qu'on ajoute à une solution d'ions Na^+ et d'ions $^{+++}$ en excès n'a pas donné de résultats exploitables. L'enthalpogramme obtenu (figure V. 1) présente plusieurs brisures qui sont relatives à la formation des complexes fluorés de l'aluminium mais entièrement indépendantes de la quantité de sodium présente dans la solution.

3° - L'utilisation de sel d'aluminium comme titrant d'une solution contenant des ions Na^+ et F^- s'est révélée la technique vraiment fructueuse et nous allons en décrire les résultats obtenus selon les divers modes de réalisation expérimentés.

V. 1. 3. - Titration par le chlorure d'aluminium.

Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure d'aluminium (2M) à une solution de chlorure de sodium contenant un excès de fluorure d'ammonium on obtient l'enthalpogramme de la figure V. 2 où se remarquent un certain nombre de changements de pente très nets : ils correspondent à des rapports Na/Al très voisins de 1, 1/2, 1/3 et 1/4. Tandis que le premier rapport est tout à fait vraisemblable puisqu'il correspond au complexe NaAlF_4 bien connu, les rapports suivants traduiraient la formation de complexes $\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$; $\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ et $\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ sur lesquels on n'a que peu ou pas du tout de renseignements. Sans nous appesantir sur une étude plus complète de ces complexes qui nous aurait éloigné de notre but analytique nous avons cherché le moyen d'obtenir des enthalpogrammes plus simples et plus exploitables en vue du dosage du sodium et nous y sommes finalement parvenus, après divers essais de changement de milieu, en ajoutant à la solution un sel d'ammonium approprié qui peut avoir soit un effet complexant vis à vis de l'aluminium, soit

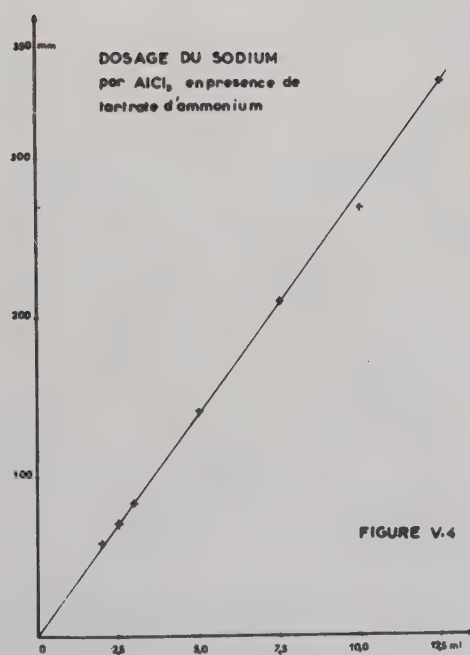
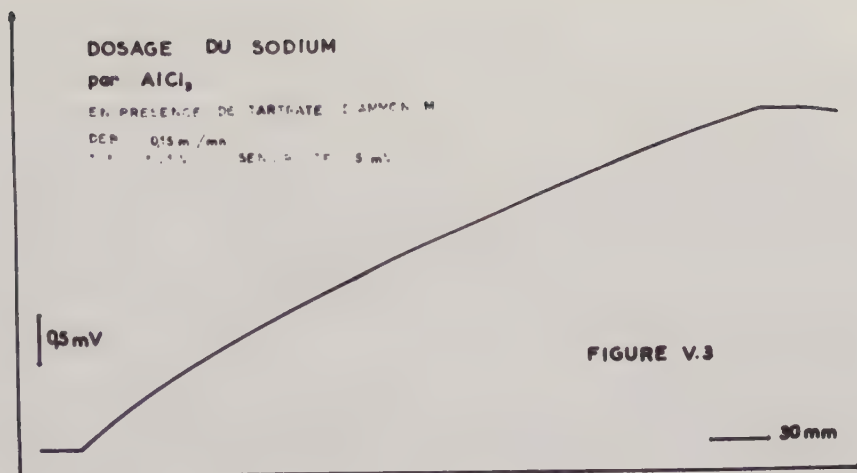


finalement parvenus, après divers essais de changement de milieu , en ajoutant à la solution un sel d'ammonium approprié qui peut avoir soit un effet complexant vis à vis de l'aluminium , soit un effet tampon pour maintenir le pH à une valeur convenable.

V. 1. 3. 1 - essais en présence de tartrate ou de citrate d'ammonium .

A une prise d'essai contenant du NaCl à doser qu'on a diluée à 100 ml avec une solution de NH_4F et de l'eau distillée, on ajoute une spatule (environ 1 g) de tartrate⁴ (ou de citrate) d'ammonium. Si on titre alors par une solution molaire de AlCl_3 on obtient un enthalpogramme ayant la forme de la figure V. 3 ne comportant plus que les brisures traduisant la formation de NaAlF_4 . Une série d'essais confirme que la distance entre les brisures correspond régulièrement au rapport $\text{Na}/\text{Al}=1$ et nous avons rassemblé dans le tableau V. 1 et la figure V. 4 les résultats de huit enthalpogrammes qui démontrent qu'on peut réaliser un dosage de sodium avec une précision convenable (de l'ordre de 1 %) .

TABLEAU V. 1					
volume en ml de la prise d'essai	distance en mm entre les brisures	quantité de NaCl introduite $\times 10^{-2}$ mole	quantité Na Cl trouvée $\times 10^{-2}$ mole	différence	erreur
2	59	0,05	0,0527	0,0027	5
2,5	70	0,0625	0,0623	0,0002	0,3
3	83	0,075	0,0742	0,0008	0,9
4	112	0,1	0,1001	0,0001	0,1
5	141	0,125	0,126	0,0001	1
7,5	210	0,1875	0,1877	0,0002	0,1
10	268	0,250	0,239	0,011	5
12,5	348	0,3125	0,3111	0,0014	0,3



V. 1. 3. 2 - Essais en présence d'acétate d'ammonium.

Ayant attribué l'action favorable du citrate et du tartrate d'ammonium dans les essais précédents au pouvoir complexant de ces sels vis à vis de l'aluminium, nous avons tout naturellement essayé également le succinate de l'oxalate qui eux se sont révélés inefficaces. Par contre, nous avons eu la surprise de constater que l'acétate d'ammonium convient très bien aussi puisqu'il donne lieu à l'enthalpogramme de la Figure V. 5. Pour conserver cependant à la brisure finale de ce dernier une netteté suffisante il convient de ne pas ajouter à la solution un trop grand excès d'acétate (se tenir à moins de 1 %). Les résultats d'une série d'essais effectuée dans ces conditions sont reproduits dans le tableau V. 2 grâce auquel a été tracé le graphique de proportionnalité de la figure V. 6.

TABLEAU V. 2				
volume en ml de la prise d'essai	5	7,5	10	12,5
distance en mm entre les brisures	75	114	151	187
quantité de NaCl introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,125	0,1875	0,250	0,3125
quantité de NaCl trouvée $\times 10^{-2}$ mole	0,126	0,1915	0,254	0,314
différence	0,001	0,004	0,004	0,002
erreur %	0,9	2	1,6	1,2

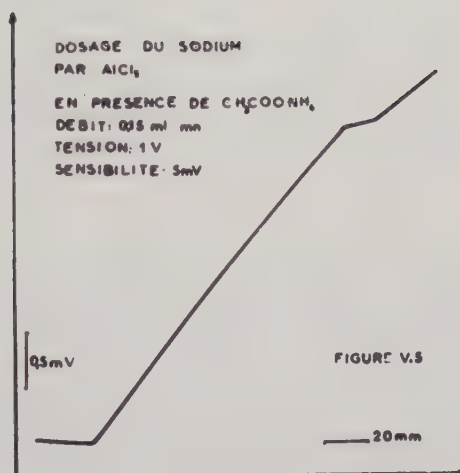


Figure V. 5.

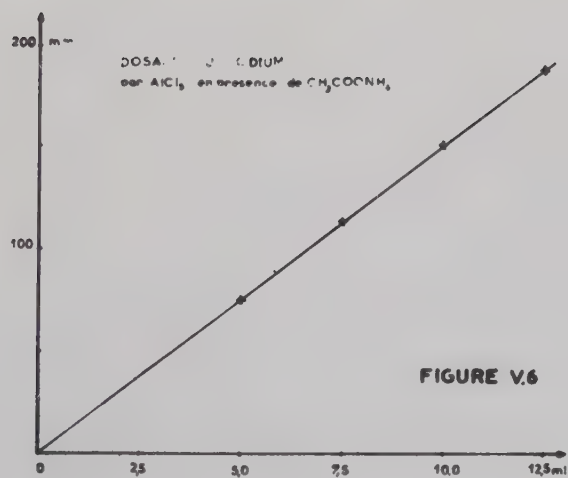


Figure V. 6.

V. 1. 3. 3. - Essais en présence de borate d'ammonium.

Dans la pratique du dosage des alcalins, il est souvent utile de pouvoir déterminer l'un d'entre eux en présence des autres et quelquefois de doser chacun d'eux dans un mélange. Ce problème n'est pas simple ; on peut cependant considérer que le plus fréquemment, on a affaire seulement aux deux alcalins courants : le sodium et le potassium. Nous examinerons dans les prochains paragraphes comment on peut doser thermométriquement le potassium en présence du sodium. Il est également utile de se poser le problème du dosage du sodium en présence du potassium.

Dans le procédé que nous venons de décrire dans les deux derniers paragraphes, nous pouvons considérer que le potassium risque d'interférer de façon gênante dès qu'il existera en quantité appréciable (puisque l'hexafluoroaluminate de potassium est encore peu soluble (4 fois plus soluble seulement que la cryolithe). Pour éliminer la perturbation due à ce sel lorsqu'on veut doser thermométriquement du sodium en présence de potassium, il faut précipiter complètement ce dernier avant d'enregistrer l'enthalpogramme. Comme la solution à titrer contient déjà des ions fluorure en excès, nous avons pensé qu'en lui ajoutant du borate d'ammonium, on pourrait précipiter le fluoborate de potassium KBF_4 dans un premier temps et qu'ensuite il suffirait de titrer thermométriquement le sodium comme précédemment.

Naturellement cela impliquerait qu'on puisse effectuer un tel titrage en présence de borate d'ammonium ce que nous avons d'abord vérifié. En ajoutant en effet, à la solution de NaCl à titrer, 10 ml de NH_4F 4M et une spatule de borate d'ammonium, on obtient, lorsqu'on verse la solution de AlCl_3 , l'enthalpogramme de la figure V. 7. Le borate d'ammonium a donc, dans ce dosage, une action tout à fait analogue au tartrate, au citrate ou à l'acétate et la série d'essais rassemblés dans le tableau V. 3. et la figure V. 8. montre qu'on peut aussi déterminer le sodium avec une précision moyenne de 1,5 % et ceci jusqu'à des quantités de l'ordre de 10^{-3} mole de sodium.

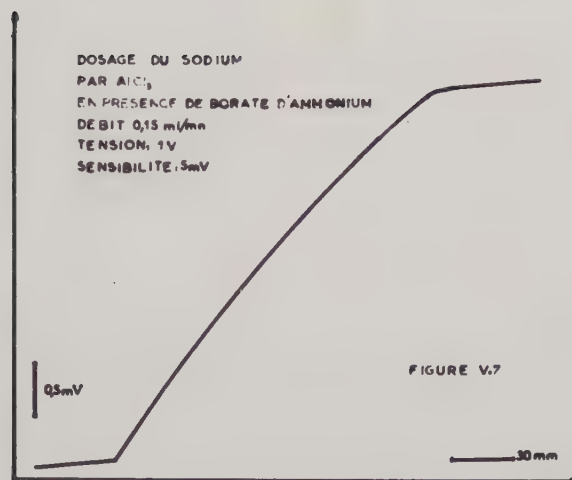


Figure V.7.

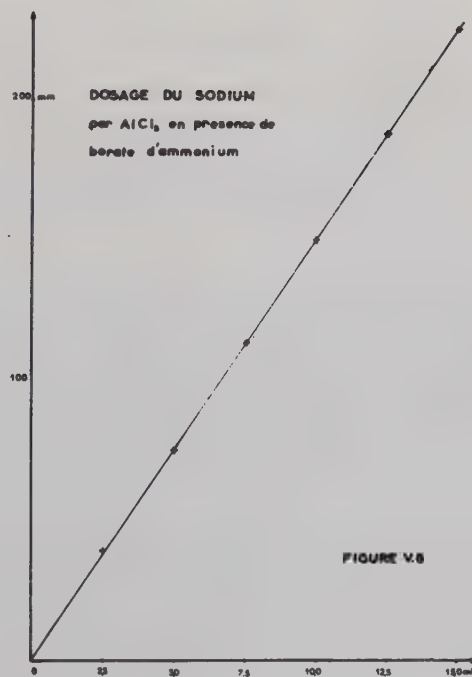


Figure V.8.

TABLEAU V. 3

volume en ml de la prise d'essai	2, 5	5	7, 5	10	12, 5	15
distance en mm entre les brisures	39	76	113, 5	152	188	226
quantité de NaCl introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,0625	0,125	0,1875	0,250	0,3125	0,375
quantité de NaCl trouyée $\times 10^{-2}$ mole	0,0636	0,124	0,1853	0,248	0,307	0,369
différence	0,0011	0,001	0,0022	0,002	0,0055	0,006
erreur	1,7	1	1	1	1,7	1,6

Les résultats précédents montrant qu'on peut effectuer le dosage du sodium en présence de borate d'ammonium nous avons effectué une série d'essais en présence de potassium préalablement précipité sous forme de fluoborate KBF_4 . On a constaté dans ces conditions que les résultats obtenus par le sodium étaient d'environ 8 à 10 % trop élevés. On ne pourra donc effectuer le dosage du sodium en présence du potassium que si ce dernier est en quantité très faible, sinon il faudra saturer la solution en KBF_4 et employer un facteur de correction constant résultant d'un étalonnage préalable.

V. 1. 4. - Titration par les acides méthoxyarylacétiques.

Recherchant un précipitant organique du sodium permettant de réaliser un dosage de ce cation analogue à celui qui sera décrit plus loin pour le potassium au moyen du tétraphénylborate, notre attention a été attirée par les travaux récents de HOLZAPPEL, NENNING et SCHLEGEL (75) sur le dosage du sodium par les acides méthoxyarylacétiques et en particulier l'acide α méthoxy parachlorophenylacétique et l'acide α méthoxy-naphtyl-2 acétique dont les sels acide de sodium ont respectivement pour solubilités 316 mg et 180 mg/100 ml.

Nous avons pensé que la méthode thermométrique pourrait apporter une simplification au procédé gravimétrique de HOLZAPPEL et ses collaborateurs ; aussi avons-nous synthétisé les deux composés cités selon la méthode de REEVE et COMPERE (140) à partir des arylaldehydes. Le parachlorobenzaldehyde est un composé commercial assez courant tandis que le 2-naphtaldehyde, très coûteux, a été préparé par bromation du méthyl-2-naphtalène et transformation de ce dernier en aldéhyde par une réaction de Sommet et les rendements que nous avons obtenus sont très faibles (rendement global de l'ordre de 6 %) et très inférieurs aux chiffres de la littérature.

Les sels de potassium de ces deux composés sont solubles dans l'eau et l'alcool éthylique mais pas en quantités suffisantes pour obtenir un titrant de concentration molaire. Il faut donc effectuer les dosages thermométriques avec un mode opératoire en retour en titrant l'excès de réactif ajouté à la solution au moyen d'une solution de sel sodique de titre connu. La solubilité faible mais non négligeable des précipités impose également cette méthode de travail.

A la solution à titrer on ajoute un volume connu de solution alcoolique de méthoxyarylacétate de potassium (50 ml de solution M/10) ainsi qu'un volume d'alcool ou de méthanol pour avoir le rapport 1 : 1 et on effectue le dosage au moyen d'un titrant constitué par une solution molaire de NaCl dans un mélange eau-éthanol 1 : 1.

Avec l'acide α méthoxy parachlorophenylacétique les effets thermiques sont importants mais la réaction de précipitation est trop lente vis à vis de la vitesse d'addition. L'enthalpogramme présente de ce fait un retard au départ et un arrondi prononcé à la fin du titrage. Il ne peut pas être exploité à des fins quantitatives.

L'acide α méthoxy-2-naphtylacétique, ne donne pas de meilleurs résultats. Comme l'un et l'autre de ces réactifs ne sont pas des produits commerciaux et que la préparation est relativement laborieuse, nous n'avons pas cru devoir multiplier les essais pour tenter d'améliorer leur utilisation en thermométrie.

V. 2. - Dosage thermométrique du potassium.

V. 2. 1. - Le problème du dosage du potassium.

Elément abondamment répandu dans la nature et dont le rôle est considérable dans les processus de biochimie animale et végétale, le potassium a toujours posé aux chimistes des problèmes de dosage dont on ne peut affirmer qu'ils soient tous correctement résolus à l'heure actuelle. Il suffit d'ailleurs pour s'en convaincre de consulter les revues d'ensemble de BURTON (23-4), BELCHER (9-13), DUPUIS (41) et ROBINSON (144) parues ces dernières années qui complètent l'examen des méthodes générales en usage jusqu'à 1940 exposées dans FRESENIUS (52).

La détermination chimique du cation potassium par les réactifs de précipitation classiques demeure entachée d'importantes causes d'erreurs dues au manque de sélectivité et à la composition mal définie des précipités obtenus. Très sommairement résumée, la littérature offre actuellement aux analystes les méthodes suivantes pour doser le potassium

a) l'emploi de réactifs minéraux tels que l'acide chloroplatinique, l'acide perchlorique ou le cobaltinitrite de sodium qui ne permettent jamais de dosages rapides et qui se heurtent à de fréquentes interférences tout en nécessitant des protocoles rigoureux pour obtenir une bonne reproductibilité.

b) l'emploi des réactifs organiques tels que l'acide tartrique ou l'acide picrique auxquels on a substitué plus récemment la dipicrylamine et surtout les tetraphénylborates dont l'emploi classique sera discuté plus loin (V. 2. 3. 1.).

c) enfin les méthodes physiques qui présentent incontestablement l'avantage de la rapidité. La plus généralement appliquée pour les analyses de routine est la spectrophotométrie de flamme ; d'autres techniques d'application plus récente et qui nécessitent un équipement plus important (spectroscopie par absorption atomique - analyse par activation) conviennent spécialement pour le dosage des traces d'alcalins.

Dans le but de substituer aux procédés fastidieux et souvent peu sûrs de la gravimétrie, une détermination volumétrique expéditive, suffisamment précise pour les analyses courantes et en nécessitant qu'un appareillage simple et peu coûteux, nous avons appliqué la méthode thermométrique aux titrages du potassium précipité sous forme soit de fluosilicate soit de tetraphénylborate.

V. 2. 2. - Dosages thermométriques du potassium par l'acide fluosilicique et les fluosilicates solubles.

V. 2. 2. 1 - rappel des travaux antérieurs sur la détermination du potassium sous forme de fluosilicate.

Le fluosilicate de potassium K_2SiF_6 est peu soluble dans l'eau et les acides dilués. Les solutions aqueuses saturées ont en effet, d'après CARTER (27) les concentrations suivantes en fonction de la température :

Température °C	0	16	25	35	45	55	70
g K_2SiF_6 /100 ml de solution	0,077	0,132	0,177	0,246	0,268	0,312	0,420.

Cette faible solubilité est encore abaissée par la présence de sels de potassium (alors qu'elle est augmentée par les sels d'ammonium) ainsi qu'en milieu hydroalcoolique comme en témoignent les valeurs suivantes:

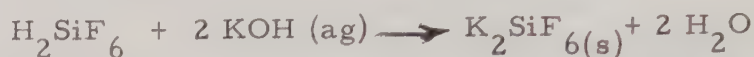
% éthanol	0	8,7	15,9	27,3	42,4	94,7
g K_2SiF_6 /100 ml de solution	0,009	0,046	0,021	0,009	0,005	0,0010

Le dosage gravimétrique du potassium sous forme de fluosilicate expérimenté depuis une centaine d'années par STOLBA (164-5) et recommandé par ROSE (145) dans son traité d'analyse a longtemps découragé les analystes du fait que ce précipité fin, gélatineux, à peine visible, décante très mal. Repris en 1939 par TANANAEV et collaborateurs qui opéraient en milieu hydroalcoolique, un tel dosage demeurerait encore peu précis (2 %) ; KOZIELSKA (95) semble avoir amélioré ces résultats et, récemment, GEYER, CHOJNACKI, ERKLEBEN et SYRING (55) utilisant une électrode de verre réponsant aux ions K^+ ont proposé un dosage potentiométrique de ce cation en le précipitant par le fluosilicate de zinc en milieu eau-méthanol.

V. 2. 2. 2. - chaleur de précipitation du fluosilicate de potassium.

Afin de prévoir la possibilité d'un dosage thermométrique du potassium sous forme de fluosilicate, nous avons calculé la chaleur de précipitation de ce sel d'après les données trouvées dans la littérature pour les

chaleurs de formation des divers composés et d'après la chaleur de neutralisation de l'acide fluosilicique par la potasse. Cette dernière d'après HANTKE (67) $\Delta H = -42,2 \text{ Kcal}$ et correspondant à la réaction



permet de calculer la chaleur de formation de $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{s})$ puisqu'on connaît les chaleurs de formation des autres termes.



On trouve ainsi $\Delta H = -692,8 \text{ Kcal}$ pour la chaleur de formation de K_2SiF_6 qui nous permettra, en tenant compte des chaleurs de formation de KCl ag ($\Delta H = -100 \text{ Kcal}$) et de HCl ag ($\Delta H = -40 \text{ Kcal}$) de calculer la chaleur de précipitation du fluosilicate c'est-à-dire l'effet thermique de la réaction.



Celle-ci, $\Delta H = -15,6 \text{ Kcal}$, est tout à fait du même ordre de grandeur que la réaction de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse c'est-à-dire qu'elle doit pouvoir être suivie par thermométrie si elle est assez rapide et si l'on opère dans un milieu où le fluosilicate de potassium est suffisamment insoluble.

V. 2. 2. 3. - réactifs et milieux utilisés

L'acide fluosilicique utilisé comme titrant ne pouvait commodément dépasser la concentration des solutions commerciales habituelles. Le produit PROLABO dont nous disposons était sensiblement $0,6 \text{ M}$ et c'est directement cette solution ou celle ramenée à $0,5 \text{ M}$ qui nous a servi de réactif titrant pour tous les essais que nous décrirons. Des expériences préliminaires nous ayant montré qu'en opérant en milieu aqueux où le fluosilicate de potassium est trop soluble les fins de précipitation n'étaient pas marquées sur les enthalpogrammes par les brisures suffisamment nettes, nous avons été rapidement convaincu de l'intérêt de travailler en milieu hydroalcoolique et d'autre part saturé de K_2SiF_6 pour obtenir dès le début et toujours très complètement au cours du

dosage la précipitation du fluosilicate. Lorsque les solutions à doser ne contiennent que du potassium, on peut sans inconvénient utiliser de fortes teneurs en alcool mais celles-ci deviennent gênantes lorsqu'il se trouve, à côté du potassium, d'autres cations qui, sans donner des fluosilicates insolubles, forment des sels peu solubles dans l'alcool. Il convenait donc de rechercher les moyens de diminuer le plus possible la quantité d'alcool dans le milieu tout en conservant des enthalpogrammes exploitables et ce sont les diverses tentatives pour y parvenir qui feront l'objet des paragraphes suivants.

Précisons, avant d'aborder les protocoles opératoires que la solution titrante d'acide fluosilicique a été étalonnée par titrages thermométriques en milieu hydroalcoolique soit de KOH titré, soit de KCL titré, soit d'acétate de potassium titré. Le fluosilicate de potassium utilisé pour saturer les solutions était préparé par action de K_2CO_3 sur H_2SiF_6 en milieu hydroalcoolique. Le fluosilicate de cuivre, employé aussi dans certains cas comme titrant, a été obtenu par action de H_2SiF_6 sur $CuCO_3$.

V. 2. 2. 4 - titrages par l'acide fluosilicique en milieu hydroalcoolique.

Nous examinerons d'abord les résultats de trois séries d'essais dans lesquels nous avons fait varier la concentration du potassium dans les solutions à doser et la teneur en alcool du milieu de titrage.

Lorsqu'il s'agit de doser des solutions riches en potassium ($M/2$) ne contenant pas de métaux lourds, on peut opérer en milieu riche en alcool (80 %) et obtenir des enthalpogrammes aux brisures nettes dont la figure V. 9 est un exemple. Le tableau V. 4 et la droite de proportionnalité de la figure V. 10 montrent qu'on peut ainsi doser le potassium avec une précision satisfaisante dès que les distances entre les brisures sont assez grandes c'est-à-dire lorsqu'on dose des quantités de $5.10^{-3}M$ de potassium avec une précision de 1 % environ.

Une autre série d'essais effectués avec des solutions de potassium plus diluées et dans un milieu moins riche en alcool (50 %) conduit encore à de bons résultats comme en témoignent les figures V. 11 et V. 12 et le tableau V. 5.

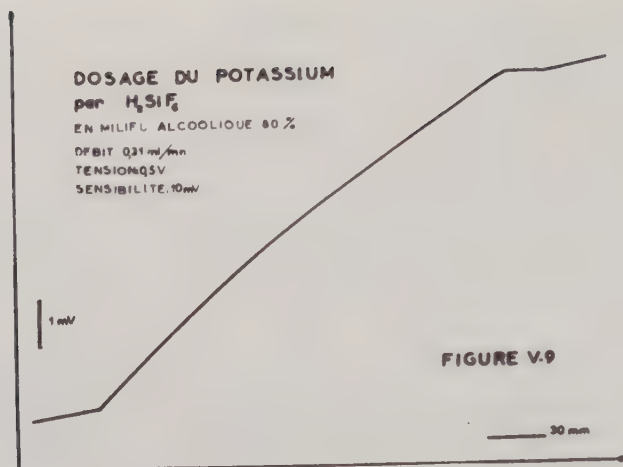


Figure V. 9

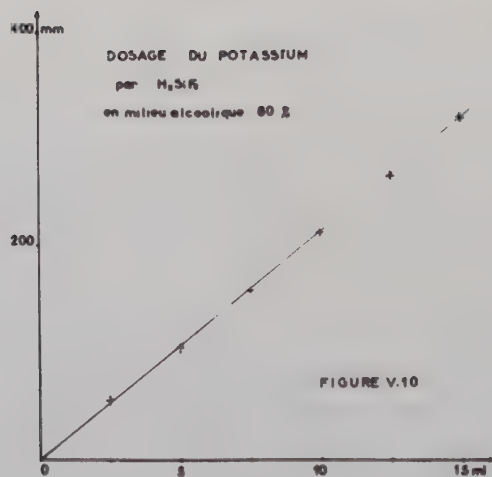


Figure V. 10

TABLEAU V.4.

volume en ml de la prise d'essai	: 2,5	: 5	: 7,5	: 10	: 12,5	: 15
distance en mm entre les brisures	: 55	: 107	: 158	: 214	: 264	: 318
quantité de KCl introduite $\times 10^{-2}$ mole	: 0,125	: 0,256	: 0,375	: 0,500	: 0,625	: 0,750
quantité de KCl trouvée $\times 10^{-2}$ mole	: 0,129	: 0,251	: 0,370	: 0,502	: 0,619	: 0,745
différence	: 0,004	: 0,001	: 0,005	: 0,002	: 0,006	: 0,005
erreur %	: 3	: 0,4	: 1,4	: 0,4	: 1	: 0,7

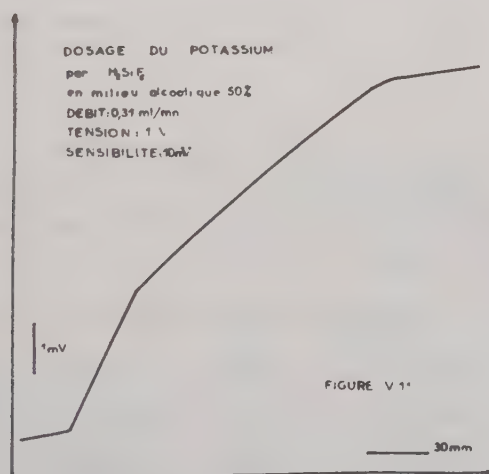


Figure V. 11

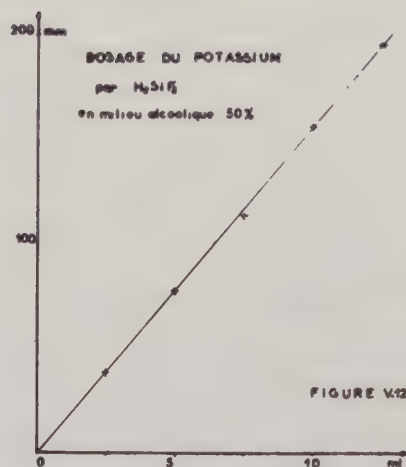


Figure V. 12

TABLEAU V. 5.					
volume en ml de la prise d'essai	2,5	5	7,5	10	12,5
distance en mm entre les brisures	39	78	113	156	195
distance théorique en mm	39	78	117	156	195
différence	0	0	- 4	0	0
erreur %	0	0	- 4	0	0

Une troisième série d'essais où la teneur du milieu en alcool avait été abaissée à 33 % n'a pas conduit à de bons résultats. Nous ne les décrivons donc pas et nous examinerons immédiatement dans les paragraphes qui suivent, les essais plus concluants qui permettent d'opérer dans des milieux pauvres en alcool.

V. 2.2.4.1 - titrage en présence d'acide acétique

Nous basant sur les bons enthalpogrammes obtenus § III 2.5 dans le dosage des mélanges H_2SiF_6 , HF par le KCl, nous avons pensé que le milieu acide pourrait également favoriser le dosage inverse. Après avoir essayé l'addition d'un acide minéral fort (10 ml HCl M/2) qui n'a pas été un succès, nous avons eu des résultats tout à fait intéressants avec un acide d'une force sensiblement équivalente à celle de HF. L'acide acétique ajouté à la solution à titrer (10 ml d'acide M/2) permet d'obtenir de bons enthalpogrammes (figure V. 13) même en présence de faibles quantités d'alcool comme en témoignent les résultats du tableau V. 6 et de la figure V. 14 .

TABLEAU V.6				
volume en ml de la prise d'essai	5	7,5	10	12,5
distance en mm entre les brisures	75,5	114,5	151	188
quantité de KCl introduite 10 mole	0,250	0,375	0,500	0,625
quantité de KCl trouvée 10 mole	0,251	0,380	0,501	0,6255
différence	0,001	0,005	0,001	0,0005
erreur	0,4	1,3	0,2	0,1

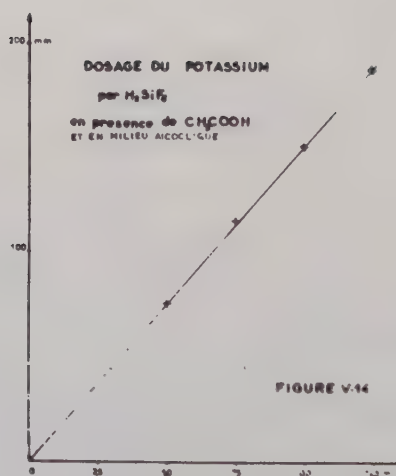
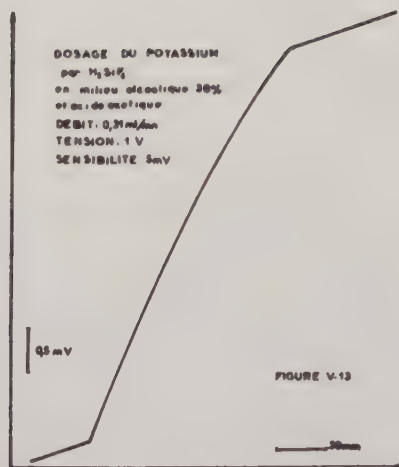
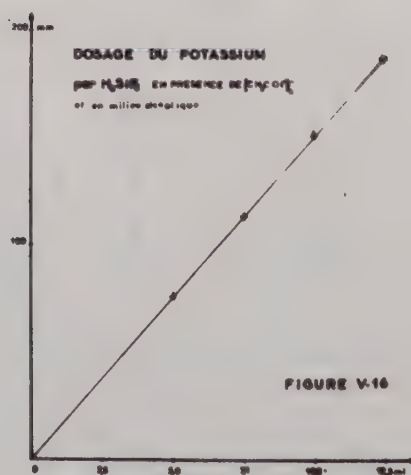
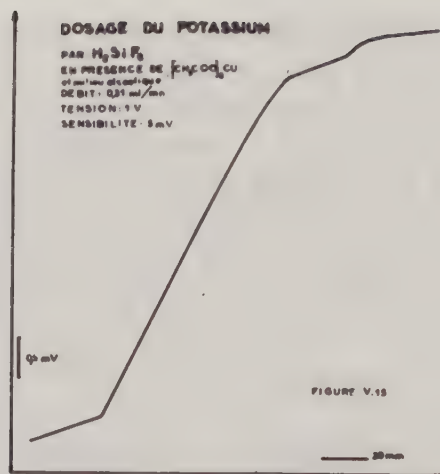


Figure V. 14

V. 2. 2. 4. 2. - titrage en présence d'acétate de cuivre

Ayant constaté le rôle favorable du milieu acétique sur l'allure de nos courbes thermométriques nous avons pensé qu'un acétate soluble, ne précipitant pas avec l'acide fluosilicique pourrait sans doute créer également un milieu de titrage approprié. Nous avons effectivement vérifié cette hypothèse en ajoutant à la solution à titrer une spatule (1 g) d'acétate de cuivre cristallisé et nous avons obtenu des enthalpogrammes (figure V. 15) très exploitables sans dépasser 33 % d'alcool dans le milieu. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau V. 7 et la courbe V. 16.

TABLEAU V. 7				
volume en ml de la prise d'essai	5	7,5	10	12,5
distance en mm entre les brisures	76	114	152	188
distance théorique	76	114	152	190
différence	0	0	0	2
erreur	0	0	0	1

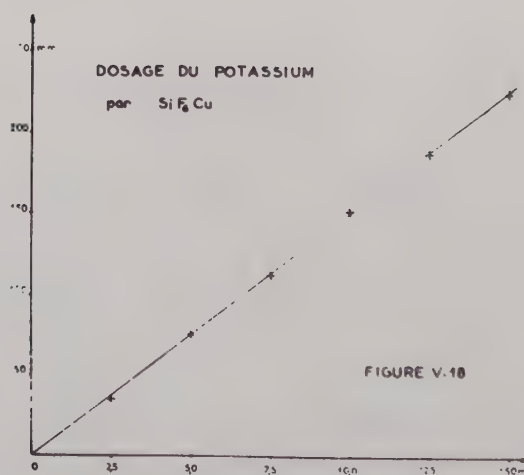
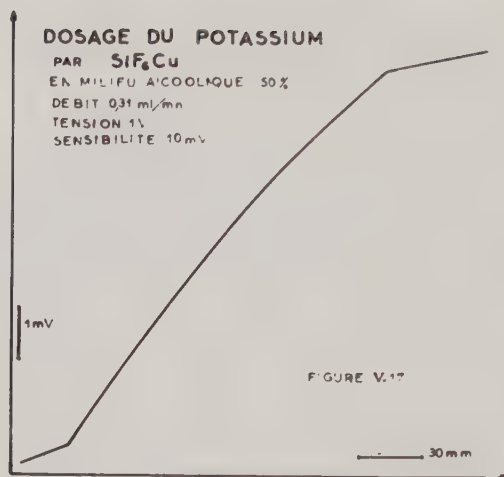


V. 2. 2. 5 - titrage par le fluosilicate de cuivre

Les résultats des expériences du paragraphe précédent incitaient tout naturellement à utiliser directement le fluosilicate de cuivre comme titrant, à la place de l'acide fluosilicique.

Effectivement, on obtient dans ces conditions de bons enthalpogrammes (figure V. 17) et les dosages rapportés dans le tableau V. 8 et le figure V. 18 montrent qu'on peut aussi déterminer le potassium avec une précision de l'ordre de 1 % soit en solution aqueuse soit en solution hydro-alcoolique.

TABLEAU V. 8						
volume en ml de la prise d'essai	2,5	5	7,5	10	12,5	15
distance en mm entre les brisures	35	75	111	151	187	224,5
quantité de KCl introduite $\times 10^{-2}$ mole	0,125	0,250	0,375	0,500	0,625	0,750
quantité de KCl trouvée $\times 10^{-2}$ mole	0,117	0,251	0,372	0,5058	0,626	0,752
différence	0,008	0,001	0,003	0,0058	0,001	0,002
erreur	7	0,4	1	1	0,2	0,15



V. 2. 2. 6 conclusions sur le dosage du potassium par l'acide fluosilicique ou les fluosilicates solubles.

Les divers résultats exposés dans les paragraphes qui précèdent laissent à penser que l'analyste dispose d'un assez grand nombre de variantes pour doser thermométriquement le potassium sous forme de fluosilicate. Dans tous les cas ce dosage direct demeure très rapide et suffisamment précis pour convenir dans la plupart des analyses de routine. Il faut naturellement signaler que les cations gênants dans un tel dosage sont tous ceux qui forment des fluosilicates insolubles c'est à dire Na, Ba, Ca, Sr. Par contre tous ceux dont les fluosilicates demeurent solubles ne doivent pas en principe interférer (Li, Cu, Ag, Hg, Ni, Fe, Co, Pb, Mn, Zn, Tl, Cd etc. . .) . Lorsque la quantité de sodium est très faible par rapport à celle du potassium, l'indice de fin de réaction n'est que légèrement perturbé mais il est cependant préférable, en présence de sodium, de choisir la méthode que nous allons décrire dans les paragraphes qui suivent.

V. 2. 3. - Dosage thermométrique du potassium par le tétraphénylborate de sodium.

V. 2. 3. 1 - rappel des travaux antérieurs sur la détermination du potassium par le tétraphénylborate de sodium.

L'utilisation du tétraphénylborate de sodium constitue le progrès le plus significatif de ces dernières décades pour le dosage du potassium.

C'est à la suite de leurs nombreux travaux sur les composés organométalliques que les propriétés analytiques des tétraphénylborates ont été mises en évidence par WITTIG et ses collaborateurs (183) . Les tétraphénylborates de sodium et de lithium sont stables, solubles dans l'eau et précipitent quantitativement les cations potassium, ammonium, césium, argent, thallium et ammoniums quaternaires en milieu aqueux ou hydroalcooliques.

L'intérêt des tétraphénylborates en chimie analytique se manifeste par le nombre considérable des publications et des revues qui traitent de ce sujet. En 1958 il y en avait déjà plus de 300. La majorité d'entre elles expose des méthodes de dosage de potassium. En effet la solubilité de ce cation est de 18×10^{-5} mole/litre ce qui est bien plus faible que les valeurs des solubilités du cobaltinitrite (2×10^{-3}) et du chloroplatinate (10^{-2}) pourtant classés comme sels insolubles.

Actuellement, toutes les méthodes d'analyse du potassium avec le réactif de WITTIG nécessitent la précipitation préalable du tétraphénylborate de potassium. Ensuite divers procédés sont appliqués pour évaluer quantitativement la quantité de potassium précipité. Le procédé le plus simple consiste à laver et à sécher le précipité pour le peser. Le rapport K/KT $PB = 0,1091$ est favorable à la gravimétrie mais il faut des conditions strictes de précipitation pour éviter les interférences et la contamination par les ions étrangers. Les méthodes volumétriques ne peuvent que court-circuiter les opérations de lavage, séchage et pesée, mais n'éliminent pas la précipitation. RUDORFF et ZANNIER (146), après avoir précipité le tétraphénylborate font une redissolution dans l'acétone et un dosage par argentométrie. Une autre variante de ces mêmes auteurs consiste à doser l'excès par la méthode de VOLHARD au thiocyanate. SCHALL (150) remplace dans la méthode de RUDORFF et ZANNIER l'argent par un sel d'ammonium quaternaire. SPIER (163) propose une détermination cerimétrique plus ou moins discutée par la suite. FLASCHKA (49) transforme le tétraphénylborate en métaborate de potassium par calcination et le dernier composé est dosé par une méthode d'acidimétrie. Le passage sur résine échangeuse de cations a donné de bons résultats à HEGEMANN et PFAB (71). Il en est de même de la méthode basée sur la décomposition du tétraphénylborate par le mercure étudiée et réalisée par FLASCHKA et ses collaborateurs.

V. 2. 3. 2. mode opératoire et résultats du titrage thermométrique.

Toutes les variantes d'application du réactif de WITTIG dont on doit reconnaître qu'elles ont déjà apporté de très grands perfectionnements à la détermination du potassium, présentent encore l'inconvénient d'une certaine lenteur d'exécution et nous avons naturellement songé à rechercher dans quelle mesure un titrage thermométrique utilisant ce réactif pourrait conduire à une méthode simple et rapide. A défaut de données thermodynamiques permettant de prévoir l'effet thermique de précipitation du tétraphénylborate de potassium, nous avons dû faire appel directement à l'expérience. Comme d'autre part le réactif de WITTIG (sel de sodium) n'est pas suffisamment soluble dans l'eau pour obtenir des solutions titrantes au moins molaires (on ne peut pratiquement dépasser 0,1 M) il nous a fallu opérer par titrage en retour conformément au mode opératoire suivant.

Le tétraphénylborate de sodium PROLABO est dissout à raison de 30 g par litre d'eau distillée. La solution est trouble et doit être filtrée sur verre frittée n°4 . FLASCHKA et BARNARD (50) font subir à la solution divers traitements pour lui conférer plus de stabilité. Ces opérations ne sont pas nécessaires dans les analyses de routine que nous avons entreprises. La consommation de réactif est suffisamment grande pour que la quantité minimale de solution préparée n'ait le temps de s'altérer.

Les conditions optima du dosage exigent un milieu faiblement acide ce qui a été réalisé au moyen d'une solution tampon constituée par un mélange de 200 g d'acétate de sodium cristallisé et 12 cm³ d'acide acétique par litre d'eau. La solution titrante est une solution molaire de KCl recristallisée deux fois, elle est standardisée par un titrage thermométrique avec une solution de nitrate d'argent. Le potassium est précipité par un excès de tétraphénylborate de sodium et l'excès est dosé en retour par la solution de KCl.

Dans un vase de titrage une quantité de solution à doser contenant 1 à 5 10^{-4} ion gramme de K est versée avec 20 ml de solution de tétraphénylborate de sodium et 25 ml de solution tampon. Le volume est complété à 70 ml environ par de l'eau distillée. La courbe de titrage est ensuite tracée en utilisant la solution molaire de KCl comme titrant.

Deux enthalpogrammes sont nécessaires pour avoir le titre en potassium. Un premier correspond à l'étalonnage du tétraphénylborate un second au dosage proprement dit. Les figures V. 19. et V. 20 reproduisent les deux courbes de titrages.

Le tableau V. 9 et le graphique de la figure V. 21 rendent compte des résultats de ces dosages et de leur précision.

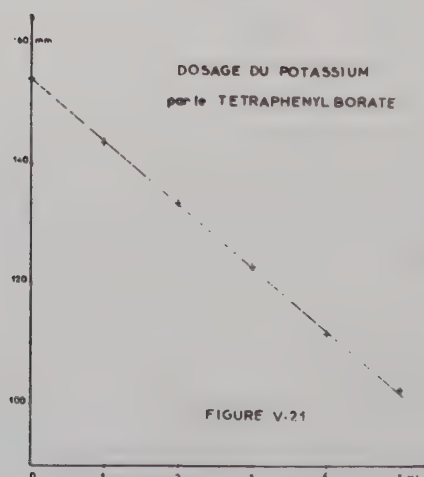
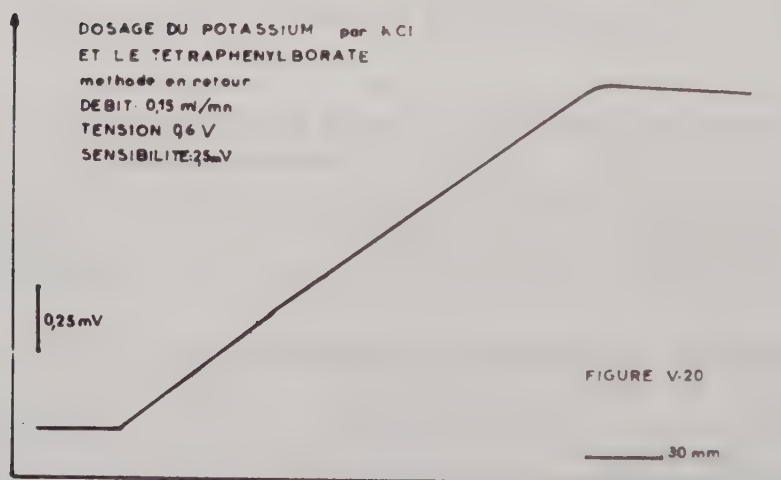
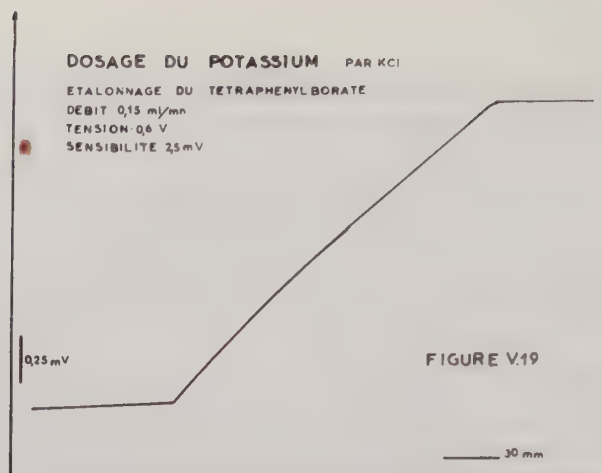


TABLEAU V. 9

volume en ml de la prise d'essai	0	1	2	3	4	5
distance en millimètre	154	143,5	133	123	113,5	105,5
distance théorique	154	143,7	133,3	123	112,6	102,3
différence	0	0,2	0,3	0	0,9	3,2
erreur	0	0,2	0,3	0	0,9	3,0

V. 2. 4. - Conclusions sur le dosage thermométrique du potassium.

Avec ses qualités essentielles de rapidité de simplicité d'exécution et de précision convenable, la méthode thermométrique apporte au problème du dosage du potassium, des solutions satisfaisantes. Nous avons, au cours d'expériences non décrites ici, essayé d'en étudier l'application à d'autres réactions du potassium mais, il faut l'avouer, sans grand succès. Ainsi le cobaltnitrite de sodium, réactif instable en solution concentrée, précipite trop lentement le potassium et il en va de même pour le perchlorate ou le fluoborate de sodium. Le dipicrylamine de magnésium lui n'est pas assez soluble pour réaliser de solutions titrantes et lorsqu'on essaie d'opérer avec des réactifs en milieu alcoolique (picrate de calcium ou tétraphénylborate de sodium) on est très gêné par les importantes chaleurs de mélange.

Nos essais permettent donc de retenir essentiellement les deux possibilités que nous avons décrites en détail : la précipitation du fluosilicate ou celle du tétraphénylborate. La première, selon l'une ou l'autre de ses variantes permet un dosage thermométrique direct, donc rapide, en présence de nombreuses cations lourds et utilise des réactifs peu coûteux ; elle a cependant l'inconvénient de nécessiter en général un milieu hydroalcoolique et ne permet pas de doser le potassium en présence de sodium (sauf si ce dernier n'est présent qu'à très faible teneur). La méthode au tétraphénylborate permet par contre

d'opérer en présence de quantités quelconques de sodium et de beaucoup d'autres cations.

Elle est par contre un peu moins rapide que la précédente puisqu'elle nécessite le tracé de deux enthalpogrammes (titrage en retour). Le réactif qu'elle utilise est aussi plus coûteux bien qu'on puisse le récupérer dans une très large mesure.

V. 3. - Dosage du Béryllium.

V. 3. 1. - Le problème du dosage du béryllium.

N'ayant pas l'intention d'exposer ici une revue complète des analyses du béryllium, nous renvoyons aux publications de SMYTHE et WHITTEM (154) ou de STUMPF (166) le lecteur qui voudrait se documenter sur l'éventail des méthodes en usage. De l'examen d'ensemble de ces travaux on peut conclure que les méthodes gravimétriques sont considérées comme précises mais peu rapides alors que c'est l'inverse pour les méthodes volumétriques.

Les méthodes gravimétriques font toutes appel à la précipitation de l'hydroxyde ou à celle du phosphate car les autres composés du béryllium ne sont pas suffisamment insolubles ou correspondent à des compositions mal définies.

La précipitation de l'hydroxyde est faite par l'ammoniaque selon le procédé de BLEYER et BOSHART (18) ou selon les modifications de MOSER et SINGER (115). JILEK et KOTA (81), von HABER (61) GMELIN (57). La plupart de celles-ci ayant pour but le dosage du béryllium en présence d'autres cations métalliques.

La précipitation par le phosphate a été étudiée par HURE KREMER et LEBERQUIER (79). Le milieu tamponné et l'addition d'éthylène diamine tétracétate d'ammonium complexent tous les autres cations à l'exception du béryllium. Quoi qu'il en soit la précipitation doit être suivie d'un lavage, et d'une calcination ce qui augmente considérablement le temps du dosage.

Les méthodes volumétriques sont basées sur l'hydrolyse des sels de béryllium plus facile que celle des sels d'aluminium, le dosage se termine par une acidimétrie ou iodométrie classiques (méthodes de BLEYER et MOORRMANN (17). Une autre méthode consiste à former le complexe fluoré stable et à doser les ions hydroxydes libérés (HELICK et WALLAGE (73).

La volumétrie pour le dosage du béryllium est de l'avis général peu satisfaisante, aussi lui a-t-on substituée durant ces dernières années des méthodes colorimétriques, spectrales ou radiochimiques.

V. 3. 2. - Dosage thermométrique du béryllium par l'ammoniaque.

Il y a une vingtaine d'années HALDAR (64) avait caractérisé, au moyen de la méthode thermométrique et en utilisant le dispositif rudimentaire de DUTOIT et GROBET la formation du sulfate basique $\text{BeSO}_4 \cdot \text{BeO}$ ainsi que des ions pyrophosphates $\text{Be}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ et $\text{Be}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. A la même époque et, de la même façon, PURKAYASTHA (138) identifiait une série de complexes fluorés BeF_3^- , BeF_4^{2-} , BeF_5^{3-} , BeF_6^{4-} alors que SENGUPTA (152) en retenait, lui que les ions BeF_4^- . Ces auteurs n'avaient cependant aucune préoccupation analytique ; disposant d'un appareillage plus sensible que nous pouvions raisonnablement envisager un dosage thermométrique du béryllium en enregistrant l'effet thermique d'une réaction complète et rapide de ce cation.

Si on considère par exemple la précipitation du béryllium par l'ammoniaque, la littérature signale deux réactions successives qu'on peut schématiser ainsi :

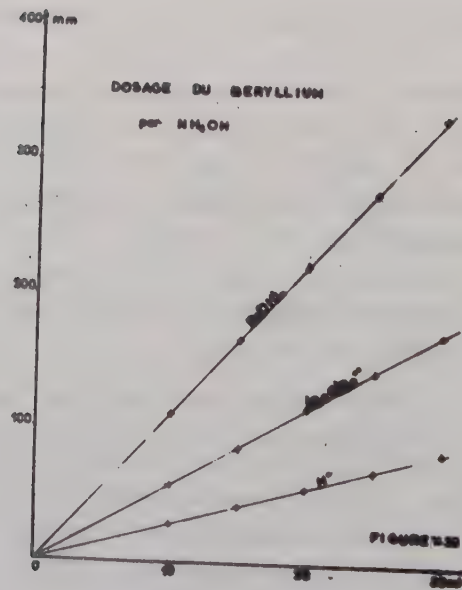
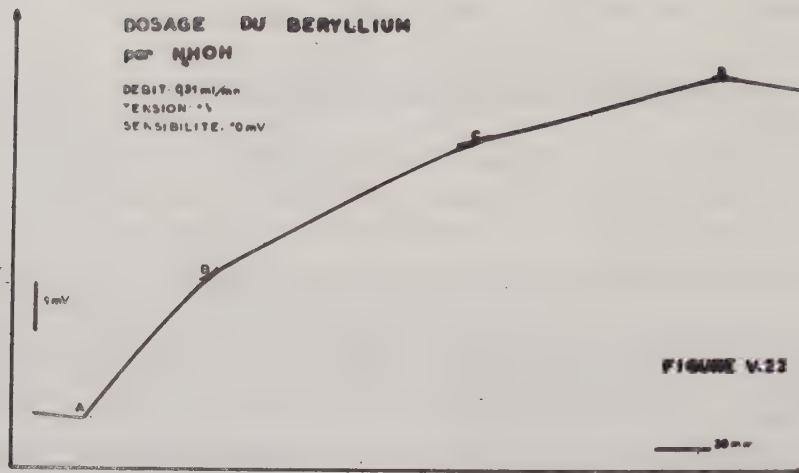


Ayant placé dans notre thermotitrimètre une solution acide de nitrate de béryllium, l'addition progressive d'ammoniaque nous permis d'obtenir l'enthalpogramme de la figure V. 22. Celui-ci comporte un certain nombre de segments sensiblement rectilignes correspondant vraisemblablement aux phénomènes suivants :

A-B - neutralisation de l'acide libre ajouté au sel de béryllium pour éviter l'hydrolyse.

B-C - formation du sel basique BeOHNO_3

C-D- précipitation de l'hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$



Afin de vérifier que ces étapes étaient bien identifiées et de savoir dans quelle mesure et avec quelle précision un tel enthalpogramme pouvait permettre un dosage du béryllium, nous avons effectué quelques essais avec une solution 0,229 M de nitrate de béryllium qu'on titrait avec une solution d'ammoniaque 1,966 M.

La solution de béryllium est préparée par dissolution de glucine : $(\text{BeO} - 1,4 \text{ H}_2\text{O})$ dans de l'acide nitrique en quantité suffisante pour avoir un pH final de 2-3 afin de reculer l'hydrolyse du cation. Elle est étalonnée par gravimétrie après précipitation du phosphate BeNH_4PO_4 et calcination.

TABLEAU V. 10					
volume en ml de la prise d'essai	10	15	20	25	30
distance en mm - 1ère	28,5	42,5	57	71	85
entre les - 2ème	58	84	116	142	171
brisures - 3ème	111	166	221,5	277,5	334,5
quantité de Be introduite $(\times 10^{-2})$	0,229	0,3435	0,458	0,5725	0,687
quantité de NH_4OH versée à la 2ème brisure $(\times 10^{-2})$	0,232	0,336	0,464	0,568	0,684
quantité de NH_4OH versée à la 3ème brisure $(\times 10^{-2})$	0,444	0,664	0,886	1,110	1,338
rapport $\text{OH}^-/\text{Be}^{++}$ 2ème brisure	0,987	1,022	0,987	1,008	1,004
rapport $\text{OH}^-/\text{Be}^{++}$ 3ème brisure	1,938	1,933	1,934	1,938	1,947

Du tableau V. 10 auquel correspond le graphique de la figure V. 23 nous pouvons remarquer.

1° - Que la quantité d'acide libre trouvée est bien proportionnelle au volume de la prise d'essai.

2° - Que le rapport $\text{OH}^-/\text{Be}^{++}$ entre la première et la seconde brisure a une valeur moyenne de 1 qui correspond bien à la formation d'un nitrate basique.

3° - Que le rapport $\text{OH}^-/\text{Be}^{++}$ entre la deuxième et troisième brisure à une valeur moyenne de 1,938 analogue à celle trouvée par HALDAR pour les sulfates (1,92) ou SOUCHAY, TEYSSÉDRE (162) ou encore BRITTON (20).

Pour effectuer un dosage il est possible de calculer les quantités de béryllium avec la réaction de formation du sel basique, mais comme sa localisation est plus difficile à déterminer que celui de la formation de l'hydroxyde, il est préférable d'utiliser ce dernier en admettant que la formule du précipité est : $\text{Be}(\text{OH})_{1,94}$ au lieu de $\text{Be}(\text{OH})_2$. Nous pouvons alors calculer la précision du dosage pour la gamme de concentrations et les conditions opératoires utilisées (Tableau V. 11)

TABLEAU V. 11

volume en ml de la prise d'essai	10	15	20	25	30
distance en mm 1°	58	84	116	142	171
entre les brisures 2°	111	166	221,5	277,5	334,5
quantité de Be introduite ($\times 10^{-2}$ mole)	0,229	0,3435	0,458	0,5725	0,687
quantité de Be trouvée ($\times 10^{-2}$ mole)	0,2288	0,3422	0,4567	0,5722	0,6866
différence	0,0002	0,0013	0,0013	0,0003	0,0004
erreur %	0,1	0,4	0,4	0,1	0,5

V. 3. 3. - Essai de titrage du béryllium par le phosphate monoammonique.

L'autre procédé couramment utilisé pour le dosage du béryllium est la précipitation du phosphate de béryllium et d'ammonium BeNH_4PO_4 selon la réaction



La formation du précipité libère des protons or le phosphate est soluble dans les milieux acides, il faut donc tamponner la solution à titrer.

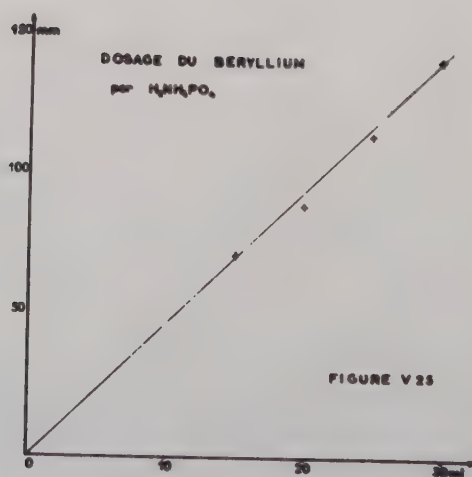
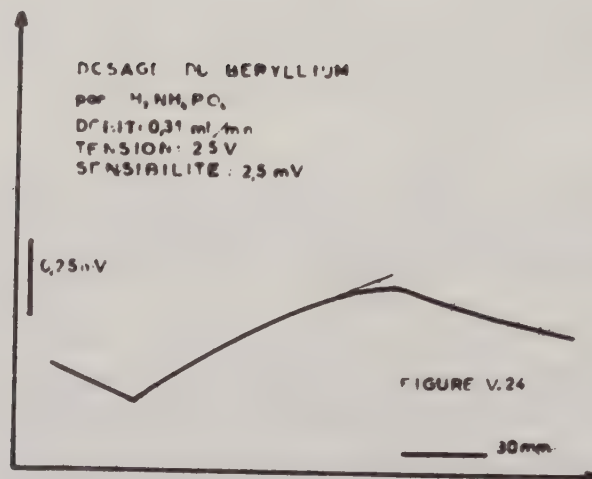
Ne possédant aucune donnée thermodynamique nous ne pouvions calculer la variation d'enthalpie de la réaction et nous avons dû expérimenter pour savoir si le titrage thermométrique était réalisable.

Dans une solution de sel béryllium tamponnée à pH 5, 2 par de l'acide acétique et de l'acétate de sodium, nous versons une solution 0,666 N de phosphate monoammonique. L'enthalpogramme représenté sur la figure V. 24 montre que les effets thermiques sont faibles. En dépit des arrondis l'extrapolation a été tentée et on a pu dresser le tableau V. 12 auquel correspond le graphique de la figure V. 25.

TABLEAU V. 12

volume en ml de la prise d'essai	15	20	25	30
distance entre les brisures	72	90	115	143
distance théorique	71,5	95	119	143

L'incertitude sur la proportionnalité est déjà trop grande pour avoir un bon dosage, aussi n'avons nous pas poussé plus avant l'étude de ce mode opératoire. Il est vraisemblable que les effets thermiques faibles et la lenteur de la réaction sont les causes principales des arrondis des courbes de titrage et par suite de la mauvaise précision.



V. 3. 4. - Dosage du béryllium en présence d'aluminium.

Le dosage du béryllium en présence d'aluminium est un problème de première importance, car la plupart des minerais utilisés pour l'élaboration du béryllium renferment des quantités notables d'aluminium. Par suite des caractères chimiques très voisins de ces éléments, ils ne se laissent pas facilement séparer et la détermination du béryllium en devient laborieuse.

Selon STUMPF, en 1940, il n'y a que deux méthodes sûres pour séparer les deux cations. La première consiste à précipiter l'aluminium en milieu acétique par l'oxine ou le tanin, et la seconde à effectuer une fusion alcaline qui laissera l'aluminium en solution lors de la reprise par l'eau.

Les méthodes modernes font appel aux techniques de chromatographie sur papier aux résines échangeuses ou à l'extraction par solvants ; on emploie aussi souvent l'acide éthylène-diamine tétracétique qui complexe fortement l'aluminium et très peu le béryllium, si bien que celui-ci peut réagir ultérieurement avec de nombreux réactifs.

En utilisant la méthode thermométrique, nous avons cherché en vain un réactif ou un mode opératoire pour doser de façon simultanée des deux cations comme nous avons pu le faire dans le cas de certains anions. Ces essais ont été des échecs pour les raisons suivantes :

1° - Les précipitations par les alcalis, les carbonates et les phosphates en milieu tamponné ou avec un gradient de pH n'ont pas donné des enthalpogrammes interprétables. Les effets thermiques sont voisins et les réactions sont simultanées ou bien se chevauchent partiellement.

2° - Les réactions de complexation sont lentes (cas des oxalates) ou présentent des effets thermiques trop faibles (cas de fluobéryllates). Dans ce dernier cas les effets thermiques enregistrés en versant du fluorure de potassium dans une solution de sel de béryllium (nitrate ou chlorure) sont très inférieurs à ceux obtenus par SENGUPTA ou PURKAYASTHA dans l'étude thermométrique de l'action des fluorures à partir de BeF_2 .

Nous nous sommes alors résigné à adopter un mode opératoire en deux temps.

Un premier dosage est effectué en versant une solution d'ammoniaque dans la solution renfermant les deux cations à laquelle un peu de chlorure d'ammonium est ajouté. La distance obtenue correspond à la précipitation des deux cations.

Dans un deuxième dosage, à la solution des deux cations on ajoute une solution de sel tétrammonique de l'acide éthylènediaminetétracétique. L'aluminium est complexé et le cation béryllium peut ensuite être dosé par l'ammoniaque comme au paragraphe V. 3. 2.

L'enthalpogramme correspondant au premier dosage est représenté sur la figure V. 26. Il ne présente pas de particularités. De A en B, il y a neutralisation de l'acidité libre et de B en C précipitation des deux hydroxydes.

L'enthalpogramme relatif au second titrage figure V. 27 comporte une partie rectiligne BC dont la distance correspond à la transformation du sel basique de béryllium en hydroxyde de béryllium.

Ce résultat est obtenu en traitant au préalable la prise d'essai de la façon suivante. Au volume de la solution, on ajoute quelques gouttes d'indicateur universel d'acidité. Le pH de la solution est amené à 2,5 par de l'ammoniaque. On ajoute ensuite une solution de sel tétrammonique de l'E. D. T. A. jusqu'à obtention du pH 3,5-4. Il faut avoir soin de verser lentement la dernière solution de l'aluminium et éviter la dispersion ou le déplacement de la brisure de l'enthalpogramme par un excès trop important. Au lieu de l'indicateur Merck on peut employer le virage au bleu de thymol et ensuite celui du jaune de diméthyle.

Avec ces conditions opératoires, les résultats des mesures effectuées avec des quantités croissantes d'une solution de béryllium et un volume donné de solution de chlorure d'aluminium, sont consignés dans le tableau V. 13 et le graphique de la figure V. 28.

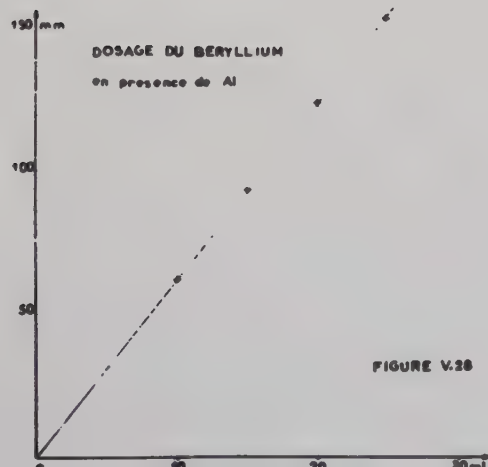
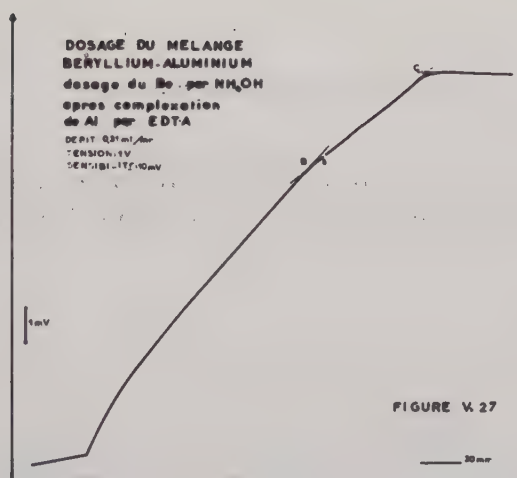
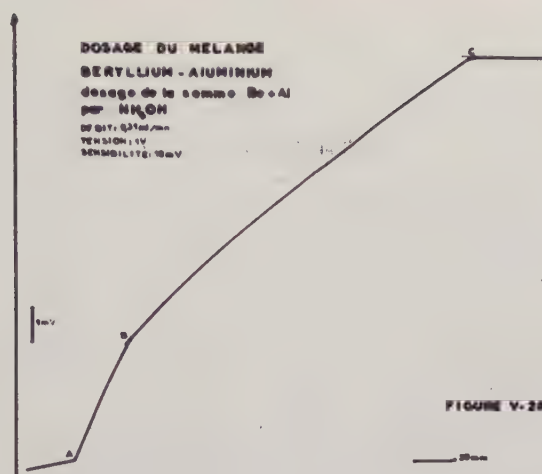


TABLEAU V. 13

volume en ml de la prise d'essai de la solution de Be	10	15	20	25
distance en mm entre les brisures	62, 5	92, 5	123	153
distance théorique par étalonnage	62	93	124	155
différence	+0, 5	-0, 5	-1	-2
erreur %	0, 8	0, 5	0, 8	1, 3

On voit donc qu'on peut obtenir rapidement et avec une précision suffisante la teneur en béryllium dans une solution d'attaque en minerai contenant Be^{++} et Al^{+++} .

CHAPITRE VI

DOSAGE THERMOMETRIQUE
DE L'EAU



Il est inutile d'insister sur l'importance capitale de l'eau dans tous les domaines de la chimie et sur l'intérêt que revêt sa détermination quantitative dans les produits chimiques, les milieux réactionnels et les atmosphères les plus diverses. Plus d'un millier de publications relatives à ce sujet attestent, durant les trente dernières années, à la fois l'importance et la difficulté de ce problème analytique.

Dans un traité général de Chimie Analytique, HEIN et BAHR (72) ont publié une excellente revue des méthodes de dosage de l'eau en insistant toutefois plus particulièrement sur les procédés physiques et physicochimiques. Cette étude fut complétée depuis par diverses revues et mises au point de KLAMANN (92) BRISSAUD (19) JOHNSON (82) BENNETT et HUDSON (15) GEARY (54) LECRERC et PITTANCE et ORBAN (99) LADA (97) etc. . .

Nous n'indiquerons brièvement ci-dessous que le principe des principales méthodes.

VI. 1. - Principes généraux des méthodes de dosage de l'eau.

VI. 1. 1. - Gravimétrie par perte de poids.

L'eau étant un composé qui se volatilise et se condense facilement la méthode de détermination par perte de poids de la substance soumise à un traitement thermique est la plus répandue et sûrement la plus ancienne. Cette méthode ne nécessite qu'un appareillage très simple mais elle est relativement longue. Il faut en effet porter le composé à étudier à une température voisine ou supérieure à celle de l'ébullition de l'eau pendant une heure au minimum et laisser ensuite refroidir la substance dans une atmosphère sèche avant de peser. Les mêmes opérations doivent être répétées jusqu'à poids constant. Enfin, il n'est pas certain que la perte de poids soit due uniquement au départ de l'eau et non pas à des composés volatils présents ou se formant en cours de dosage.

L'usage de la pression réduite, d'un gaz vecteur et d'agents absorbants raccourcit le temps du dosage, mais ne diminue pas les incertitudes.

VI. 1. 2. - Gravimétrie par absorption.

Une mesure gravimétrique inverse de la précédente consiste à recueillir l'eau par un absorbant quelconque et à chiffrer l'augmentation de poids de l'absorbant. Ce dernier est souvent une substance avide d'eau comme l'anhydride phosphorique, l'alumine activée, le chlorure de calcium anhydride, l'acide sulfurique etc... De toute évidence cette opération n'est guère plus rapide que la précédente et la distinction entre l'eau et les autres composés absorbables nécessite un appareillage complexe comportant divers tubes d'absorption qui permettent d'effectuer des corrections.

VI. 1. 3. - Entraînement à la vapeur.

La distillation azéotropique hétérogène appelée couramment entraînement à la vapeur est effectuée avec des hydrocarbures, des hydrocarbures halogénés, des esters ou des alcools. Après résolution du distillat, il faut doser l'eau extraite soit par lecture directe, soit par l'emploi d'une autre méthode physique ou chimique de dosage. La durée d'une analyse est relativement longue et si la méthode est adoptée de façon officielle par de nombreux pays c'est parce que les conditions opératoires peuvent être facilement normalisées.

VI. 1. 4. - Méthodes physiques.

Quand la propriété physique qui sert de mesure varie en fonction de la quantité d'eau et en fonction d'elle seulement, le dosage de l'eau par une méthode physique offre une grande précision.

Le choix entre les procédés très variés est souvent limité par les moyens matériels dont on dispose. En effet les dosages à l'aide des spectres infra-rouges, de la résonance magnétique nucléaire, de la radio-chimie, de la spectrographie de masse ne peuvent pas encore être effectués dans tous les laboratoires. Quant aux méthodes simples, elles ont été pour la plupart mises au point pour des dosages déterminés et ne sont pas toujours transposables à d'autres analyses. C'est le cas de la turbidimétrie, de la réfractométrie etc...

VI. 1. 5. - Méthodes chimiques.

VI. 1. 5. 1. - Mesure de volume gazeux.

On peut d'abord envisager pour doser l'eau, de la faire réagir sur une

substance telle que le produit de réaction soit gazeux. Le volume de gaz mesuré permet de calculer la quantité d'eau qui a réagi mais il faut alors se méfier des interférences et tenir compte du fait que certaines de ces réactions sont très lentes. Le réactif de Grignard par exemple peut réagir avec d'autres substances que l'eau en donnant un dégagement gazeux ; l'hydrure de calcium ne réagit quantitativement qu'après trois jours.

VI. 1. 5. 2. - Méthode de Karl Fischer.

Certains réactifs permettent un titrage direct de l'eau. La méthode de ce type la plus répandue parce qu'elle permet un dosage volumétrique rapide et précis est celle de Karl FISCHER (48) qui consiste à faire réagir l'iode avec l'eau en présence d'anhydride sulfureux dans un milieu méthanal-pyridine selon la réaction



Bien qu'il s'agisse là d'une méthode extrêmement utilisée et commode, il importe de remarquer qu'elle utilise des réactifs peu stables et que beaucoup de composés organiques et minéraux peuvent interférer.

VI. 1. 5. 3. - Méthodes basées sur des réactions d'hydrolyse.

L'hydrolyse des anhydrides, des chlorures d'acides, des alcoolates, de certains sulfures ou nitrures peuvent conduire à des produits que l'on peut doser par une méthode volumétrique ou gravimétrique, ce qui fournit indirectement la quantité d'eau.

Nous insisterons plus spécialement sur une technique analytique récente basée sur l'hydrolyse d'alcoxydes métalliques puisque ce fut pour nous le point de départ du dosage thermométrique de l'eau que nous décrirons plus loin.

JAHR et FUCHS (89) ont publié une série de travaux sur l'hydrolyse des alcoxydes et plus particulièrement de l'ester tertibutylique de l'acide orthovanadique. Il se forme alors des acides polyvanadiques qu'on peut stabiliser à un degré de condensation déterminé par addition d'une base : de même que ce degré dépend du pH lorsqu'il s'agit de polyanions en solution, de même il dépend du pK de la base ajoutée dans le cas des polyvanadates. En opérant en milieu organique, où ces polyvanadates peuvent être insolubles et à un très faible degré de condensation, la réaction d'hydrolyse présente une stoechiométrie définie et peut être utilisée pour doser

l'eau contenue dans les solvants organiques.

En présence de bases dont le pK varie entre 4 et 7 (ammoniac, triéthylamine, éphédrine, pipéridine et hexaméthylène-tétramine) le degré de condensation des polyvanadates formés lors de l'hydrolyse du vanadate de tertibutyle est de 4, selon la réaction :



Ce sont des métavanadates de couleur blanche dont la composition est indépendante de la nature du solvant organique. L'expérience montre aussi que même avec une base facilement oxydable il n'y a pas de réduction de vanadium. Avec les bases de pK inférieur à 4 l'hydrolyse des vanadates de tertibutyle donne souvent lieu à des réactions secondaires dues au pouvoir oxydant du vanadium. C'est ainsi que la diphenylamine donne des précipités verts et la benzidine un précipité bleu. Avec l'acidine, la chinoline, la pyridine les précipités sont de couleur orangée. Dans ce cas, il se forme des décavanadates de trois compositions possibles car l'acide décavanadique peut se dissocier en trois stades.



Le décavanadate qui se forme ne dépend pas seulement du pK de la base mais aussi de la nature du solvant.

La méthode de dosage de l'eau dans les SOLVANTS organiques exposée par J A H R et F U C H S, utilise le premier type de réaction à savoir la formation d'un métavanadate d'ammonium insoluble. Le mode

opératoire comporte trois phases distinctes : 1 - l'hydrolyse de l'ester en présence d'ammoniac - 2 - la séparation et le lavage du précipité de métavanadate d'ammonium formé - 3 - le dosage volumétrique par les sels ferreux du vanadium contenu dans le précipité.

La quantité du vanadium trouvé est en rapport constant avec la quantité d'eau contenue dans le solvant considéré.

L'appareillage utilisé par JAHR et FUCHS est complexe et les opérations nécessaires à l'analyse sont longues et délicates. Les avantages que présentent par contre la méthode de JAHR et FUCHS par rapport à la technique de KARL FISCHER sont les suivants :

a - le réactif est stable vis à vis des composés autre que l'eau. Seuls les produits très réducteurs et très acides gênent le dosage. Les produits très acides consomment en effet de l'ammoniac nécessaire à l'hydrolyse de l'ester.

b - les produits à doser n'ont pas besoin d'être absolument purs. La méthode est donc applicable aux denrées techniques.

c - il n'est pas nécessaire de connaître le titre exact du réactif.

d - le réactif est toujours exempt d'eau car une trace d'eau provoque un précipité qui décante rapidement.

VI. 2. - Méthode thermométrique de dosage de l'eau.

VI. 2. 1. - Travaux antérieurs sur les dosages thermométriques de l'eau.

Avant d'exposer les résultats de nos propres recherches sur le dosage de l'eau par thermométrie, nous croyons utile de rappeler les quelques travaux antérieurs traitant de préoccupations semblables.

DOLINSKI (38) ajoutait , dans un vase Dewar , une quantité connue d'acide sulfurique à la substance humide et mesurait l'élévation de température ; grâce à une table préalablement établie , il pouvait déduire le pourcentage d'eau de cette élévation de température.

ORTEL et PFLUG (120) dosaient l'eau dans les huiles en opérant de façon analogue mais en se servant , comme réactif de l'eau , d'un mélange de sulfate de magnésium anhydre et de poudre de quartz.

L'élévation de température provoquée par l'hydrolyse de l'hydrure de calcium a été également mise à profit par HARRIS et NASH (70)

pour doser la vapeur d'eau dans un mélange gazeux. Indépendamment des méthodes basées sur la conductibilité thermique qui furent préconisées par LINDE, ROGERS (104), CHERRY (32), on peut remarquer que la première publication sur un véritable dosage thermométrique de l'eau est celle de GREATHOUSE, JANSSEN et HAYDEL (60) qui déterminent le taux d'humidité de l'acide acétique en lui ajoutant de l'anhydride acétique en présence de traces d'acide perchlorique et en mesurant l'effet thermique. Ces auteurs font ressortir que cette méthode est plus commode d'emploi que celle de Karl FISCHER tout en conduisant à des résultats comparables. Signalons enfin le titrage enthalpimétrique utilisant le réactif de Karl FISCHER que JORDAN et WASILEWSKI (178) ont effectué en injectant une microquantité de réactif en une seule fois et en déduisant la concentration de l'eau d'après la variation de température observée.

VI. 2. 2. - Analyse thermométrique de l'hydrolyse du vanadate de tertio-butyle.

Désirant mettre au point une méthode commode, rapide, sensible et précise pour résoudre le problème fréquent du dosage de l'eau dans les solvants organiques, nous avons étudié l'adaption en thermométrie de la méthode de JAHR et FUCHS décrite plus haut (VI. 1. 5. 3.). Les réactions mises en jeu sont en effet rapides et comme les deux dernières phases du procédé décrit, qui sont les plus longues et les plus délicates, peuvent être évitées dans un titrage thermométrique il était vraisemblable que ce dernier s'avère avantageux.

Pour appliquer les réactions de JAHR et FUCHS sur thermométrie, il nous a fallu

1 - utiliser une solution titrante plus concentrée que ces auteurs (M ou 2M au lieu de M/10)

2 - remplacer leur solvant du réactif titrant (mélange 1/1 d'essence et de chloroforme) par le solvant choisi pour réaliser le milieu réactionnel, afin d'éliminer les effets thermiques de mélange. Ce solvant devra : a) dissoudre suffisamment bien l'ester tertiobutylique de l'acide orthovanadique pour qu'on puisse réaliser la solution M ou 2M. b) dissoudre la base utilisée dans la réaction de titrage. c) être de préférence miscible au composé à doser (condition non absolument impérative). d) ne pas dissoudre le métavanadate formé (ce qui est généralement le cas). Nous compléterons ces critères de sélection du milieu réactionnel au paragraphe VI. 2. 2. 2.

VI. 2.2.1 - Préparation du vanadate de tertibutyle

Ce réactif essentiel à l'application de la méthode n'existant pas dans le commerce nous estimons utile de donner quelques détails sur sa préparation.

Nous avons arrêté notre choix, comme JAHR et FUCHS, sur la méthode déjà ancienne de PRANDTL et HESS (135) qui consiste à chauffer à reflux l'alcool en excès avec l'anhydride vanadique selon la réaction



Malgré son rendement faible (10-15 %) nous l'avons préféré aux procédés plus récents ci-dessous dont les rendements plus intéressants sont contrebalancés par des inconvénients sérieux.

Ainsi la méthode de CARTAN et GAUGHLAN (26) consistant à faire réagir l'alcool sur le métavanadate d'ammonium et à éliminer l'eau formée par distillation azéotropique exige une colonne de fractionnement extrêmement efficace (9 m). La méthode d'ORLOV et VORONKOV (119) selon laquelle l'anhydride vanadique et l'alcool réagissent en milieu benzénique est d'une productivité très faible par rapport à la quantité de solvant mise en jeu. Enfin les modes opératoires de MITTAL et MEHROTRA (111) ont l'inconvénient de partir de vanadate d'éthyle qui n'est pas un produit commercial.

Nous avons donc utilisé la technique de PRANDTL et HESS en opérant de la façon suivante :

Dans un ballon de deux litres, muni d'un réfrigérant 50 g d'anhydride vanadique MERCK, sont mis en suspension dans 1 000 g d'alcool tertibutyle PROLABO. Après 8 heures de chauffage à reflux, le mélange est refroidi et filtré. Le filtrat légèrement coloré en jaune est distillé à pression ordinaire pour éliminer l'excès d'alcool tertibutyle (ébullition 82°C). Dès que le contenu du bouilleur s'épaissit la distillation est effectuée sous vide. L'ester distille à 130°C sous 20 mm de Hg ou à 118°C sous 12 mm de Hg. A température ambiante, l'ester se présente sous forme d'un solide blanc cristallisé s'il est pur. Le point de fusion est de 48-49°C. L'ester pur est stable, il fume légèrement au contact de l'air, mais un transvasement rapide n'altère pas sa couleur.

Au cours de la préparation de l'ester les remarques suivantes ont pu être relevées sans qu'il soit possible d'en donner toujours une explication.

1 - Pour avoir un bon rendement l'alcool tertibutylique doit être cristallisable à température voisine de 16 - 20°C.

2 - La nature de l'anhydride vanadique semble avoir beaucoup d'influence sur le rendement. Le produit MERCK de couleur plus foncée que le produit PROLABO a fourni dans les expériences des rendements meilleurs de 3 à 4 % .

3 - Un changement de couleur notable entre le début et la fin du chauffage du mélange réactionnel est un signe de bons rendements. La couleur passe souvent du brun au jaune sale.

4 - Il faut arrêter la distillation à température ordinaire avant l'élimination totale de l'alcool tertibutylique sinon l'ester dans le bouilleur commence à se décomposer.

5 - Il n'est pas nécessaire d'avoir un vide élevé (entre 10 et 20 mm de mercure) mais il est important d'avoir une réserve de vide suffisamment grande. Car dès que le vide diminue le processus de décomposition de l'ester qui a toujours lieu s'accélère et la perte en ester est d'autant plus grande.

6 - Il faut arrêter rapidement la distillation dès que les premières fumées noires apparaissent, sinon l'ester est souillé et devient jaunâtre

Le rendement global de l'opération est de 10 à 14 % par rapport à l'alcool tertibutylique introduit mais la partie de ce dernier qui n'a pas réagi peut être facilement récupéré et réutilisé après purification.

VI. 2. 2. 2. - Solvants et réactifs

Le choix du solvant nécessaire au dosage a été dicté d'une part en tenant compte des critères exposés au début du paragraphe VI. 2. 2. et d'autre part en remarquant qu'il est avantageux d'utiliser un produit commercial courant, que ce dernier doit être facile à purifier par simple distillation et qu'il est souhaitable que l'eau y soit le moins soluble possible.

Le trichloréthylène répond à l'ensemble des conditions. En effet c'est un produit courant dont la teneur en eau à la saturation est de 0,020 g/100 g, soit 200 p.p.m. Une simple distillation suffit à le purifier. Il dissout le vanadate de tertibutyle et ne dissout pas les métavanadates de bases organiques.

Le trichloréthylène commercial a donc été distillé sur anhydride phosphorique et conservé dans un récipient fermé. Un système de siphonage comportant une graduation en volume permet de prélever à l'abri de l'humidité de l'air une quantité déterminée et reproductible de ce solvant.

La meilleure façon de préparer une solution concentrée de vanadate de tertibutyle dans le trichloréthylène consiste à chauffer l'ester au dessus de son point de fusion et de transvaser la quantité de liquide nécessaire. Cette opération est rapide et le temps de contact avec l'humidité ambiante est réduit. La dissolution de l'ester dans le trichloréthylène se fait rapidement. Les solutions sont légèrement jaunes. Cette couleur est due aux traces d'eau résiduelles, elle est d'autant plus intense que la teneur en eau est plus grande.

Un premier réactif a été préparé comme celui de JAHR et FUCHS, c'est-à-dire en mélangeant l'ester et l'ammoniac dans le solvant. A une solution de 71,5 g d'ester dans 125 ml de solvant, on ajoute 125 ml de trichloréthylène saturé en gaz ammoniac. Un précipité de métavanadate d'ammonium dû aux traces d'humidité se forme aussitôt et décante. Le tube de la burette automatique qui prélève le réactif titrant est muni d'un verre fritté. Le réactif est donc un liquide anhydre débarrassé du métavanade d'ammonium mais de titre inconnu. Il a fallu très vite abandonner ce titrant anhydre qui réagissait avec l'humidité ambiante à la pointe de la burette. Le métavanadate d'ammonium formé obstruait le capillaire final et freinait le débit. Il faudrait revoir la conception de l'appareillage et le mode opératoire pour opérer avec le titrant anhydre.

Un second réactif a été préparé en dissolvant 71,5 g d'ester dans 250 ml de trichloréthylène. La base nécessaire à la réaction est ajoutée dans le bac à titration en même temps que les produits à doser. Dans ce mode opératoire l'ammoniac ne convient plus car l'agitation pour homogénéiser le milieu a pour conséquence de chasser la base volatile avant la réaction.

Parmi les autres bases utilisables, l'hexaméthylène-tétramine n'est pas soluble dans le trichloréthylène par contre la pipéridine, dont il est

possible de faire une solution molaire, convient.

La solution de base est donc constituée par 21,2 g de pipéridine du commerce dissout dans 250 ml de trichloréthylène purifié et pratiquement anhydre. La pipéridine contient des quantités d'eau non négligeables. Cette impureté n'est apparue qu'au cours des expériences. Elle ne gêne pas outre mesure le dosage, mais il serait préférable de réduire la teneur en eau par séchage ou distillation. Les solutions de pipéridine jaunissent également dans le temps aussi ne faut-il pas préparer des quantités trop importantes à l'avance.

La concentration molaire, utilisable pour les dosages, représente une valeur limite. En effet des abaissements occasionnels de température dans le laboratoire ont parfois provoqué une légère cristallisation de la solution.

VI. 2. 2. 3. - Résultats des dosages thermométriques

Afin de préciser d'abord la façon dont nos essais ont été conduits, nous choisirons l'exemple du tracé d'une courbe de titrage thermométrique sur un volume de 1 ml d'alcool à 96 % .

Dans le bac de titrage un volume connu de trichloréthylène anhydre d'environ 70 ml est versé avec l'appareil dispensateur. 20 ml de solution molaire de pipéridine dans le trichloréthylène sont ajoutés ainsi que le volume d'alcool éthylique à doser. Après stabilisation de la température, le réactif est introduit avec une vitesse d'écoulement de 0,32 ml à la minute. La tension d'alimentation du pont est de 1,5 volt et la sensibilité de l'enregistreur est placée sur la division 25 mV.

L'enthalpogramme obtenu est représenté sur la figure VI 1 . L'effet thermique est assez important et la brisure marquant le début de la réaction est très nette. Celle marquant la fin de la réaction est moins accentuée, mais l'extrapolation des parties rectilignes avant et après le changement de pente de la courbe détermine le point de fin de réaction avec assez de netteté. La distance entre les deux points précisant les changements de pente est de ce fait aisément mesurable.

Pour éviter le bouchage éventuel de la pointe de la burette au contact

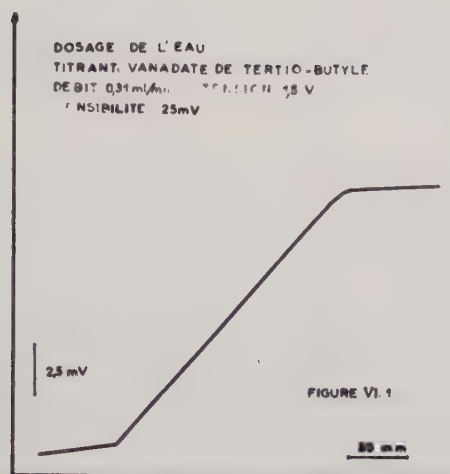


Figure VI.1

de l'humidité de l'air, celle-ci trempait légèrement, pendant la période précédant le dosage, dans un erlenmeyer rempli de trichloréthylène avec un peu de carbonate de sodium en suspension. Avant le dosage la pointe de la burette était rapidement essuyée avant de la plonger dans le récipient de titrage.

Les tuyaux souples reliant les parties en verre de la burette automatique sont en isoversinic. Au contact du trichloréthylène la matière synthétique gonfle légèrement mais résiste bien au pouvoir solvant du trichloréthylène. Chaque jour ces tuyaux sont nettoyés par immersion dans une solution aqueuse concentrée de carbonate de sodium.

Quand un dosage est achevé, contrairement aux autres types d'expériences, les pales et les thermistances ne sont pas rincées, mais seulement essuyés pour enlever l'excédent de trichloréthylène. Le métavanadate de pipéridine qui reste accroché sature la solution du

dosage suivant à effectuer et ne gêne pas la marche de l'expérience.

On a essayé d'améliorer la netteté de brisures de fin de réaction en doublant et en triplant les quantités de pipéridine ainsi qu'en saturant la solution avec un métavanadate insoluble dans le trichloréthylène . Les courbes de titrages obtenues ne sont pas sensiblement différentes de celle de la figure VI 1 .

Pour étudier la relation entre la quantité d'eau à doser et la distance séparant les brisures marquant le début et la fin de la réaction quelques séries d'expériences ont été réalisées de la manière suivante :

Des mesures d'effets thermiques analogues à la précédente sont effectuées sur des quantités croissantes d'alcool éthylique. Ce dernier provient de la distillation d'alcool ordinaire. La quantité d'eau contenue dans 1 ml de l'azéotrope n'est fonction que de la température de distillation. Etablir une correspondance entre les volumes d'alcool introduits pour le dosage et les distances séparant les indices de début et de fin de réaction revient à un facteur proportionnel près à déterminer la relation entre la quantité d'eau présente dans le solvant et la distance mesurée sur l'enthalpogramme.

Série I : Dans cette série le réactif titrant est réalisé comme dans la méthode de JAHR et FUCHS. L'ester et la pipéridine sont mélangés, avant le dosage, dans le trichloréthylène. Dans le bac à titrage , il n'ya que le trichloréthylène et l'alcool éthylique dont on veut déterminer la teneur en eau.

La vitesse d'écoulement est de 0,32 ml à la minute et la tension d'alimentation du pont est de 1 volt, l'enregistreur est connecté sur la sensibilité 10 mV.

Les distances correspondant aux volumes d'alcool éthylique sont respectivement :

volume d'alcool en ml	0	0,5	1,0	2,5
distance en mm	115	152	184	289

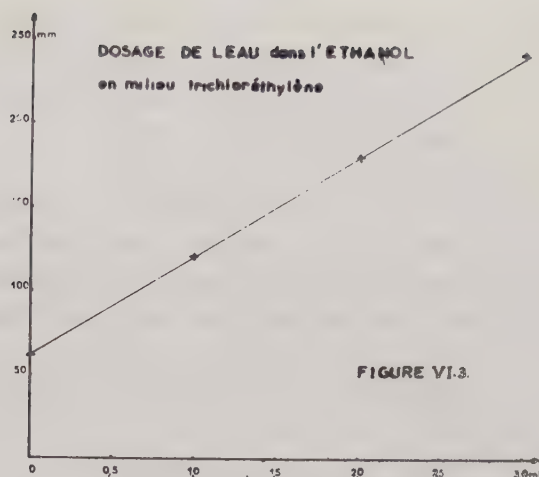
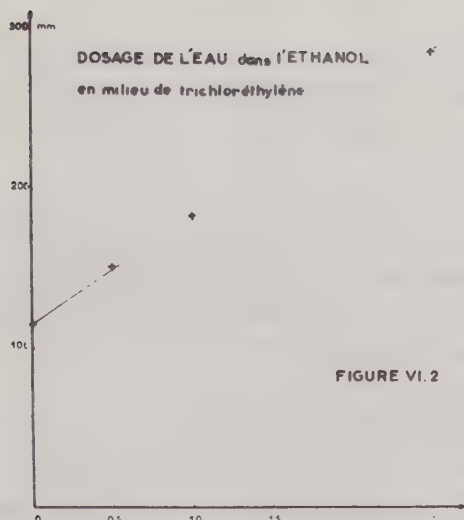


Figure VI. 2.

Figure VI 3.

L'alignement des points représentatifs dans le graphique de la figure VI. 2. ayant pour ordonnées les distances et pour abscisses les volumes, est satisfaisant. Mais cette méthode n'est pas très exploitable avec l'appareil dans sa conception actuelle, car le réactif qui s'écoule pratiquement anhydre à la pointe de la burette s'hydrolyse très vite en formant des bouchons de métavanadate de pipéridinium. Dès lors les incidents de dosage sont très nombreux.

Série II : Le réactif n'est constitué que par une solution d'ester dans le trichloréthylène. Dans le bac de titrage après la mise en suspension de l'alcool dans le trichloréthylène, 20 ml de pipéridine en solution molaire sont ajoutés. La tension d'alimentation du pont est de 1 volt et la sensibilité de l'enregistreur est réglée sur 25 mV. Le tableau donne les résultats obtenus :

:	:	:	:	:			
: volume d'alcool en ml	0	:	1	:	2	:	3
:	:	:	:	:	:	:	:
: distance en mm	63	:	123	:	180	:	242
:	:	:	:	:	:	:	:

Le graphique de la figure VI. 3. donne la représentation des points avec les mêmes définitions que plus haut. L'alignement est là encore correct.

Série III : Les conditions opératoires sont identiques à celles de la série II sauf en ce qui concerne le volume de solution de pipéridine ramené de 20 ml à 10 ml et le commutateur de sensibilité de l'enregistreur est placé sur la graduation 10 mV.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau :

:	:	:	:	:	:
: volume d'alcool en ml	: 0	: 0,5	: 1	: 1,5	: 3,5
:	:	:	:	:	:
: distance en mm	: 66	: 83	: 101	: 119	: 183
:	:	:	:	:	:

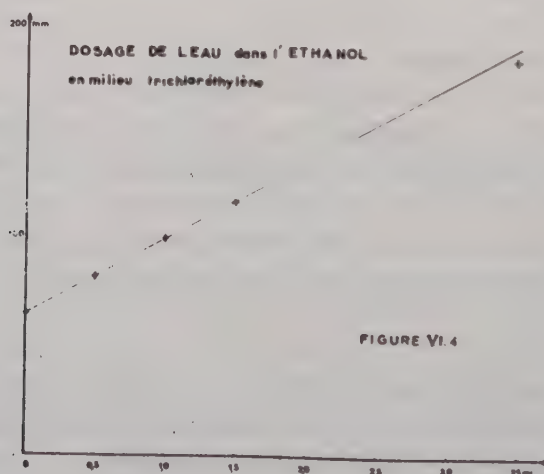


Figure VI. 4.

Le graphique de la figure VI. 4. correspondant montre que l'alignement des points sans être parfait est cependant satisfaisant.

Les séries d'expériences ne comportent que peu de valeurs car beaucoup de titrages ont dû être éliminés par suite d'incidents dus à la conception même de l'appareillage. En effet celui-ci a été réalisé pour des dosages utilisant des réactifs insensibles à l'humidité atmosphérique. Il n'en est pas de même pour déterminer avec précision des faibles quantités d'eau. Notamment l'hydrolyse accidentelle à la pointe de la burette provoquait souvent des bouchages partiels ou complets, ce qui faussait le débit. Il a fallu éliminer les enthalpogrammes correspondants. La réhydratation du solvant et de la base au cours du titrage est négligeable. Il n'en est pas de même de celle qui a lieu au cours des opérations préliminaires au titrage. Ces inconvénients seraient éliminés pour la plupart en révisant un peu la conception de l'appareil. Il suffirait de réaliser un ensemble fermé où les opérations de remplissage et de vidange seraient effectuées au moyen de siphons et de canalisations à l'abri de l'air. En attendant la réalisation de cet appareil mieux adapté, nous avons dû nous limiter à des séries d'expériences courtes pour avoir des conditions reproductibles.

Dès à présent, il est cependant possible de déduire des trois séries d'expériences que la distance entre les deux brisures d'un enthalpogramme est proportionnelle à la quantité d'eau se trouvant en suspension dans le trichloréthylène. Après étalonnage avec une quantité d'eau connue, il est possible de chiffrer de façon absolue, la teneur en eau de l'alcool éthylique. Un moyen commode pour introduire une quantité déterminée d'eau consiste à peser un sel cristallisé avec des molécules d'eau.

La méthode thermométrique thermométrique s'est révélée d'une très bonne sensibilité pour un tel dosage. En effet en reprenant les résultats de la série III par exemple, il est facile de constater que dans ces conditions expérimentales, une longueur de 20 mm correspond à 0,5 ml d'alcool éthylique distillé. En admettant que la teneur en eau de l'azéotrope est voisine de 4 %, la quantité d'eau correspondant à 20 mm sur l'enthalpogramme est de 20 mg environ. La sensibilité est d'environ 1 mg par millimètre.

VI. 2. 2. 4. - Conclusions

Notre objectif étant de rechercher le moyen d'adapter les réactions d'hydrolyse du vanadate de tertio-butyle au dosage de l'eau par voie thermométrique, nous nous sommes limité à un seul exemple d'application : la détermination de l'eau dans un alcool

Ces essais nous ont confirmé que, moyennant certaines précautions, la méthode était valable et qu'au point de vue rapidité, commodité d'exécution, sensibilité et précision, elle pouvait parfaitement soutenir la comparaison avec les meilleures techniques actuellement à la disposition des analystes. Il est parfaitement possible de l'appliquer d'une façon générale pour déterminer l'eau dans de très nombreux liquides organiques. Moyennant quelques modifications faciles à concevoir du thermotitrimètre que nous avons utilisé, il est probable qu'on parviendrait aux mêmes sensibilités qu'avec la méthode de Karl FISCHER qui elle-même n'est pas une application absolument générale.

CONCLUSIONS GENERALES

La méthode thermométrique qui permet de suivre les étapes d'une réaction chimique ou d'une suite de réactions, relativement simple dans son principe et dans ses modes de réalisation, présente un certain nombre d'avantages vis à vis des autres méthodes plus classiques telles que la potentiométrie ou la conductimétrie. Elle permet en particulier d'opérer dans un milieu quelconque, aqueux ou organique, homogène ou hétérogène; elle n'exige pas l'emploi d'électrodes susceptibles d'être modifiées par le milieu.

Logiquement on aurait dû s'attendre à un développement plus rapide d'une telle technique. Comme le montre le Premier Chapitre introductif de notre Mémoire, ce développement a été en fait assez lent, probablement en raison de l'inexistence d'appareillage adéquat durant environ cinquante ans.

Les travaux dont ce chapitre fait état sont assez nombreux, il serait injuste de ne pas le reconnaître, mais ceux-ci sont d'un intérêt très variable et ils ne donnent qu'un aperçu très fragmentaire des possibilités de la méthode. Une étude d'ensemble théorique et appliquée de la thermométrie, considérée plus spécialement en tant que méthode d'analyse nous a donc semblé opportune et c'est essentiellement dans ce sens que nous avons orienté nos propres recherches.

Notre deuxième Chapitre a été consacré d'abord à l'étude théorique des courbes de titrages thermométriques, étude dont certaines conclusions justifient le choix d'une technique expérimentale et d'un appareillage adapté. Le traitement mathématique rigoureux de ces courbes est cependant trop compliqué dans le cas général des réactions équilibrées pour être d'une grande utilité dans la prévision des phénomènes. L'expérimentation directe demeure bien plus expéditive.

L'appareillage que nous avons adopté et perfectionné est décrit en détail dans la seconde partie de ce chapitre. Il comporte une enceinte adiabatique de titrage, une burette automatique, un pont de mesure à thermistances et un potentiomètre enregistreur; les différentes caractéristiques de ces organes sont discutées et leur choix justifié. Enfin la dernière partie du chapitre précise le mode d'exécution des dosages thermométriques c'est-à-dire la façon d'obtenir et d'exploiter les enthalpogrammes.

Ce sont les quatre derniers chapitres qui traitent des applications analytiques de la méthode thermométrique. On peut certes considérer

comme arbitraire et très incomplet le choix des problèmes effectivement résolus. En réalité nous n'avons eu d'autre dessein que d'illustrer, par quelques exemples aussi diversifiés et aussi probants que possible, les domaines où l'analyste peut faire appel à la thermométrie.

Le troisième Chapitre traite du dosage des acides soit seuls, soit en mélange. Il n'était pas question de reprendre les très nombreux cas de titrages acidimétriques parfaitement résolus par les méthodes chimiques ou physicochimiques classiques. Il était plus indiqué de choisir quelques exemples où les précédentes méthodes sont en défaut pour faire ressortir l'intérêt d'un titrage thermométrique. Ainsi furent résolus des problèmes analytiques d'intérêt industriel indiscutable : le dosage d'acide fluosilicique, d'acide fluorhydrique et de leurs mélanges, le dosage des mélanges d'acide monochloracétique et sulfurique, le dosage des mélanges d'acides hydroxybenzoïques.

Dans le quatrième Chapitre sont abordés les dosages thermométriques utilisant la formation de complexes. Parmi les nombreux exemples possibles, nous n'avons étudié en détail que deux types de déterminations :

- 1) celle des fluorures alcalins (sodium et potassium) par formation de complexes cryolithiques
- 2) celle des mélanges d'amines (éthylènediamine et triéthylènetriamine) par formation de complexes cuivriques.

Le cinquième Chapitre est consacré à la détermination thermométrique des cations difficiles à doser par les méthodes habituelles. Furent mis au point à cette occasion un dosage commode du sodium par formation d'une cryolithe sodique, deux dosages du potassium basés l'un sur la précipitation du fluosilicate l'autre sur celle du tétraphylborate et un dosage du béryllium par l'ammoniaque soit seul soit en présence d'aluminium.

Le sixième et dernier Chapitre traite du dosage thermométrique de l'eau dans les solvants organiques, la réaction choisie étant l'hydrolyse du vanadate de tertio-butyle.

Les résultats exposés dans ces quatre derniers chapitres démontrent qu'il est souvent possible d'apporter à un problème analytique délicat une solution rapide, élégante et précise par thermotitrimétrie.

Bien des procédés que nous avons préconisés sont encore perfectibles , transposables certainement à beaucoup d'autres cas, susceptibles encore de nombreuses variantes.

Dans un champ de possibilités aussi vaste, nous devons nous borner à indiquer des voies et surtout à démontrer qu'en mettant à profit l'énorme arsenal de réactions rapides et suffisamment complètes de neutralisation, de précipitation, de complexation, d'oxydo-réduction etc... généralement accompagnées de variations d'enthalpie appréciables, on peut, la plupart du temps, trouver un ou plusieurs procédés de dosages ou de séparations rapides et suffisamment précis pour beaucoup d'applications.

Si nous avons pu ainsi apporter la preuve que la méthode thermométrique doit être considérée aujourd'hui comme une technique d'analyse physico-chimique au même titre que les méthodes électriques, avec même un caractère préférentiel vis à vis de ces dernières dans bien des cas , si nous avons pu aussi convaincre que le thermotitrimètre doit maintenant avoir sa place dans les laboratoires d'analyse et de contrôle industriels, nous n'aurons pas fait un travail inutile.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - American Chemical Society 132nd Meeting New York 1957
Abstracts of Papers p. 5 B - 11 B
- 2 - American Instrument Company AMINCO Bulletin n° 2 375-A
Avril 1963
- 3 - L.S. BARK Ind. Chem. 1963 - 39 - 545
- 4 - J. BARTHEL, F. BECKER, N.G. SCHMAHL
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1961 - 29 - 58
- 5 - J. BARTHEL, N.G. SCHMAHL
Z. Anal. Chem. 1965 - 207 - 81
- 6 - E. BATES, R. BELCHER
Anal. Chim. Acta 1949 - 3 - 405
- 7 - F. BECKER, J. BARTHEL, N.G. SCHMAHL, G. LANGE
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1963 - 37 - 33
- 8 - F. BECKER, J. BARTHEL
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1963 - 37 - 52
- 9 - R. BELCHER
Ind. Chemist. 1947 - 23 - 673
- 10 - R. BELCHER
Ind. Chemist. 1947 - 24 - 213
- 11 - R. BELCHER
Ind. Chemist. 1948 - 24 - 473
- 12 - R. BELCHER
Ind. Chemist. 1946 - 22 - 731
- 13 - R. BELCHER
Ind. Chemist. 1947 - 23 - 39

- 14 - J. M. BELL, C. F. COWELL
J. Am. Chem. Soc. 1913 - 35 - 49
- 15 - A. BENNETT, J. R. HUDSON
J. Inst. Brew. 1954 - 60 - 29
- 16 - M. P. BEN YAIR
Trans. Chalmer. Univ. Tech. 1961 - 2 - 3
- 17 - B. BLEYER, A. MOOR MANN
Z. Anal. Chem. 1912 - 51 - 960
- 18 - B. BLEYER, K. BOSHART
Z. Anal. Chem. 1912 - 51 - 748
- 19 - M. L. BRISSAUD
Chim. Anal. 1951 - 33 - 159
- 20 - H. T. S. BRITTON
Analyst. 1921 - 46 - 359
- 21 - C. BROSSET
Arkiv. Kemi. Mineral Geol. 1946 - 21 A - 1
- 22 - C. BROSSET, V. WAHLBERG
Svensk Kemist Tid. 1943 - 55 - 335
- 23 - F. BURTON
Metallurgia 1946 - 34 - 105
- 24 - F. BURTON
Metallurgia 1946 - 34 - 49
- 25 - G. W. BUSCH, R. C. CARTER et coll.
Analytical Chemistry of the Manhattan Project New York 1950
p. 226 Interscience
- 26 - R. CARTAN, N. GAUGHAN
J. Physic. Chem. 1960 - 64 - 1756
- 27 - R. H. CARTER
Ind. Eng. Chem. 1930 - 22 - 886

- 28 - K.K. CHATTERJI, A.K. CHOSH
J. Indian Chem. Soc. 1957 - 34 - 407
- 29 - K.K. CHATTERJI
J. Indian Chem. Soc. 1955 - 32 - 366
- 30 - K.K. CHATTERJI
J. Indian Chem. Soc. 1958 - 35 - 57
- 31 - G. CHARLOT, R. GAUGUIN
Les méthodes d'analyse des réactions en solution. Masson 1951
- 32 - R.M. CHERRY
Anal. Chem. 1948 - 20 - 958
- 33 - J.M. CHILTON, A.D. HORTON
Anal. Chem. 1955 - 27 - 842
- 34 - R.D. DAFTARY, B.C. HALDAR
Anal. Chim. Acta 1961 - 25 - 538
- 35 - P.M. DEAN, O.O. WATTS
J. Am. Chem. Soc. 1924 - 46 - 855
- 36 - P.M. DEAN, E. NEWCOMMER
J. Am. Chem. Soc. 1925 - 47 - 64
- 37 - A.B. DELEO, M.J. STERN
J. Pharm. Sci. 1966 - 55 - 173
- 38 - P.I. DOLINSKI
Koks. u. Chem. (russ.) 1937 - 7 - 26
- 39 - C. DRAGULESCU, S. POLICEC
Studi Siceretari Chemice 1962 - 9 - 33
- 40 - W.H. DUMBAUGH
Thèse Pensylvania state University 1959
- 41 - T. DUPUIS
Bull. Soc. Chim. 1949 - 16 - 327

- 42 - P. DUTOIT, E. GROBET
J. Chim. Phys. 1922 - 19 - 324
- 43 - N.K. DUTT
J. Indian Chem. Soc. 1951 - 28 - 86
- 44 - P. J. ELWING et Coll.
Fluarine Chemistry Vol. II J. SIMONS Academic Press. 1954
- 45 - W. L. EVERSON
Anal. Chem. 1964 - 36 - 854
- 46 - W. L. EVERSON, E. M. RAMIREZ
Anal. Chem. 1965 - 37 - 807
- 47 - G. W. EWING
Instrumental Methods of Chemical Analysis Mac Graw Hill
New-York 1954
- 48 - K. FISCHER
Angew. Chem. 1935 - 48 - 394
- 49 - H. FLASCKA
Z. Anal. Chem. 1952 - 136 - 99
- 50 - H. FLASCHKA, A. J. BARNARD
Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Vol. I
Interscience 1960
- 51 - E. J. FORMAN, D. N. HUME
J. Phys. Chem. 1959 - 63 - 1949
- 52 - L. FRESENIUS, E. BRENNECKE
Handbuch der Analytischen Chemie Band Ia Springer 1940
- 53 - P. FUCHS
Chem. Ztg. 1941 - 65 - 493
- 54 - P. J. GEARY
Brit. Sci. Instr. Research Assoc. Rept. 1956 M (24)

- 55 - R. GEYER, K. CHOJNACKI, N. ERXLEBEN, W. SYRING
Z. Anal. Chem. 1964 - 204 - 326
- 56 - O. GLEMSER, J. EINERHAND
Z. Anorg. Chem. 1950 - 261 - 26
- 57 - C. G. GMELIN
Pogg. Ann. 1840 - 50 - 176
- 58 - J. E. GORDON
These Pensylvania State University 1960
- 59 - F. M. GOYAN, R. D. JOHNSON, R. H. BLACK WOOD
J. Pharm. Sci. 1961 - 50 - 773
- 60 - L. H. GREAT HOUSE, M. J. JANSSEN, C. H. HAYDEL
Anal. Chem. 1956 - 28 - 357
- 61 - F. HABER, G. Von OORDT
Z. Anorg. Chem. 1904 - 38 - 377
- 62 - H. M. HAENDLER
J. Am. Chem. Soc. 1942 - 64 - 686
- 63 - B. C. HALDAR
J. Indian Chem. Soc. 1946 - 23 - 147
- 64 - B. C. HALDAR
J. Indian Chem. Soc. 1948 - 25 - 439
- 65 - B. C. HALDAR, P. K. PANDYA
J. Sci. Res. (India) 1962 - 21 B - 503
- 66 - L. T. HALLETT, R. P. GRAHAM, M. H. FURMAN, M. C. DIEHL
S. E. Q. ASHLEY, H. V. CHURCHILL
Anal. Chem. 1952 - 24 - 1348
- 67 - G. HANTKE
Z. Angew. Chem. 1926 - 39 - 1067
- 68 - M. HARMELIN
Chim. Anal. 1962 - 44 - 153

- 69 - J. HARMS, G. JANDER
Z. elek. 1936 - 42 - 315
- 70 - F.E. HARRIS, L.K. NASH
Anal. Chem. 1951 - 23 - 736
- 71 - F. HEGEMANN, B. PFAB
Glastech, Ber. 1955 - 28 - 232
- 72 - F. HEIN , G. BÄHR
Handbuch der Analytischen Chemie Band VII a α Springer 1950
- 73 - E.S. HELICK, C.G. WALLACE
U.S.A. E.A. Reports A.M. 29 et 30 1959
- 74 - E.G. HOFFMANN, W. TORNAU
Z. Anal. Chem. 1962 - 188 - 321
- 75 - M. HOLZAPFEL, P. NENNING, R. SCHLEGEL
Z. Anal. Chem. 1965 - 213 - 401
- 76 - H. HOWARD
J. Soc. Chem. Ind. (London) 1910 - 29 - 3
- 77 - J. HRIVNAK, J. KOVAC
Chem. Průmysl 1961 - 11 - 27
- 78 - HUI TSAI WANG, LI CHUN HSU
Hua Hsueh tuna Pao 1966 - 3 - 174
- 79 - J. HURE, M. KREMER, F. LEBERQUIER
Anal. Chim. Acta 1952 - 7 - 37
- 80 - K.F. JAHR, J. FUCHS
Z. Anal. Chem. 1960 - 176 - 269
- 81 - A. JILEK, O. KOTA
Z. Anal. Chem. 1939 - 82 - 348
- 82 - A.S. JOHNSON
Chem. α Ind (London) 1949 - 511

- 83 - A. B. JONASSEN
J. Am. Soc. 1950 - 72 - 4969
- 84 - J. JORDAN
Chimia 1963 - 17 - 101
- 85 - J. JORDAN
Record. Chem. Progr. 1958 - 19 - 193
- 86 - J. JORDAN
Handbook of Analytical Chemistry L. Meites Mac Grow Hill 1963
- 87 - J. JORDAN, T. G. ALLEMAN
Anal. Chem. 1957 - 29 - 9
- 88 - J. JORDAN, W. H. DUMBAUGH
Anal. Chem. 1959 - 31 - 210
- 89 - J. JORDAN, M. P. BENYAIR
Arkiv Kemi 1957 - 11 - 239
- 90 - M. J. KEILY, D. N. HUME
Abstracts of Papers 132nd Meeting A. C. S. New York 1957 - 6 B
- 91 - B. KIRSON
Bull. Soc. Chim. 1957 - 24 - 1178
- 92 - D. KLAMANN
Oster. Chem. Ztg. 1953 - 54 - 165
- 93 - R. W. KLEMENT
Handbuch der analytischen Chemie Band VIIa Springer 1950
- 94 - I. M. KOREN MAN, F. R. SCHEINOVA, B. A. NIKOLAEV
O. B. ABAMOV
Trud. Khim. i Khim. Tekk. 1961 - 4 - 753
- 95 - M. KOZIELSKA
Zesjytg, Nauk Politech, Slask. Chem. 1964 - 24 - 171
- 96 - A. KURTEN ACKER, W. JURENKA
Z. Anal. Chem. 1930 - 82 - 210

- 97 - Z. LADA
Chem. Anal. (Warszawa) 1956 - 1 - 235
- 98 - H.A. LAITINEN, E.I. ONSTOTT
J. Ann. Chem. Soc. 1949 - 71 - 1550
- 99 - E. LECLERC, T. PITANCE, ORBAN
Ind. Chim. Belge 1952 - 17 - 929
- 100- M. LEGRAND à paraître
- 101- W. LEIBMANN, W. PARSON, J. S. WOOD
Abstracts of Papers 132nd Meeting A. C. S. New-York 1957 - 12 B
- 102- Y. L. LEL'CHUK, E. I. RUTSKAYA
Zhur. Prikl. Khim. 1949 - 22 - 499
- 103 - H.W. LINDE, L. B. ROGERS, D. N. HUME
Anal. Chem. 1953 - 25 - 404
- 104- H. W. LINDE, L. B. ROGERS
Anal. Chem. 1958 - 30 - 1250
- 105- J. J. LINGANE
Anal. Chem. 1948 - 20 - 285
- 106- F. E. Mac KENNA
Nucleonics 1951 - 8 - 24
- 107- M. L. MALAPRADE
Ann. Chim. 1929 - 11 - 134
- 108- C. MAYR, I. FISCH
Z. Anal. Chem. 1929 - 76 - 418
- 109 - F. J. MILLER, P. F. THOMASON
Anal. Chem. 1959 - 31 - 1498
- 110- F. J. MILLER, P. F. THOMASON
Talanta 1959 - 2 - 109

- 111- R. M. MITTAL, R. C. MEHROTRA
Z. Anorg. Chem. 1964 - 327 - 311
- 112- P. MONDAIN-MONVAL, R. PÂRIS
Bull. Soc. Chim. 1938 - 5 - 1641
- 113- P. MONDAIN-MONVAL, R. PÂRIS
Compt. rend. 1934 - 198 - 1154
- 114- P. MONDAIN-MONVAL, R. PÂRIS
Compt. rend. 1938 - 207 - 338
- 115- L. MOSER, J. SINGER
Manatshefte 1927 - 48 - 673
- 116- R. H. MÜLLER
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941 - 13 - 1641
- 117- R. M. MÜLLER, M. J. STOLTEN, A. M. VOGEL
Anal. Chem. 1950 - 22 - 72
- 118- W. MÖLLER, L. SCHUCHT
Ber. 1906 - 39 - 3693
- 119- N. F. ORLOV, M. G. VORONKOV
Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim Nauk 1959- 933
- 120- H. ORTEL, H. PFLUG
Chem. Ztg. 1928 - 52 - 92
- 121- E. N. OVESPYAN, V. M. TARAYAN
Nauk trud. Erevan. Univ. 1956 - 33 - 85
- 122- F. A. PAINE, J. PEARSON
J. Chem. Soc. 1947 - 1172
- 123- P. PAPOFF, G. TORSI, P. G. ZAMBONIN
Gaztt. Chim. Ital. 1965 - 95 - 1031
- 124- R. PÂRIS
Compt. rend. 1934 - 199 - 863

- 125- R. PÂRIS, P. MONDAIN-MONVAL
Bull. Soc. Chim. 1940 - 7 - 35
- 126- R. PÂRIS, J. ROBERT
Compt rend. 1946 - 223 - 1135
- 127- R. PÂRIS, P. TARDY
Compt. rend. 1946 - 223 - 1001
- 128- R. PÂRIS, J. VIAL
Chim. Anal. 1952 - 34 - 3
- 129- J. S. PARSONS
Abstracts of Papers 132nd Meeting A. C. S. p 12 B New York 1957
- 130- H. W. PENDER
Anal. Chem. 1959 - 31 - 1107
- 132- S. PENFIELD
Z. Anal. Chem. 1882 - 21-120
- 133- H. PERCHEC, B. GILOT
Bull. Soc. Chim. 1964 - 3 - 619
- 134- E. POPPER, L. ROMAN, P. MARCU
Talanta 1964 - 11 - 515
- 135- W. PRANDT, L. HESS
Z. Anorg. Chem. 1913 - 82 - 103
- 136- P. T. PRIESTLEY
Analyst. 1963 - 88 - 194
- 137- P. T. PRIESTLEY, W. S. SEBBORN, R. F. W. SELMAN
Analyst. 1963 - 88 - 797
- 138- B. C. PURKAYASTHA
J. Indian Chem. Soc. 1947 - 24 - 257
- 139- A. M. REED, E. J. BILLINGHAM
Anal. Chem. 1964 - 36 - 1148

- 140 - W. REEVE, E. COMPERE
J. An. Chem. Soc. 1961 - 83 - 2755
- 141 - M. D. RICHMOND, J. A. EGGLESTON
Analyst. 1926 - 51 - 281
- 142 - M. D. RICHMOND, J. E. MERREYWETHER
Analyst. 1917 - 42 - 273
- 143 - E. RINCK
Bull. Soc. Chim. 1948 - 305
- 144 - J. W. ROBINSON
Chem. Age. 1952 - 66 - 447
- 145 - M. ROSE
Handbuch der Analytischen Chemie Band I Berlin 1877
- 146 - W. RUDORFF, H. Z. ZANNIER
Angew. Chem. 1952 - 64 - 613
- 147 - G. S. SAVCHENKO, I. V. TANANAEV
Zhur. Obschei Khim. 1951 - 22 - 2235
- 148 - J. M. SAYLOR, M. E. LARKIN
Anal. Chem. 1948 - 20 - 194
- 149 - M. SCHÄFER, E. WILDE
Z. Anal. Chem. 1949 - 130 - 396
- 150 - E. D. SCHALL
Anal. Chem. 1957 - 29 - 1044
- 151 - R. SCHLIEBS
Z. Anal. Chem. 1956 - 150 - 32
- 152 - A. K. SENGUPTA
J. Indian Chem. Soc. 1960 - 37 - 291

- 153- M. N. SMIRNOV
Tsvetn. Metal. 1962 - 35 - 61
- 154- L. E. SMYTHE, R. N. WHITTEM
Analyst. 1961 - 86 - 83
- 155- H. A. M. SNEELDERS
Chem. Tech. 1963 - 18 - 311 et suite
- 156- T. SOMIYA
Proc. Imp. Acad. (Japon) 1929 - 5 - 34
- 157- T. SOMIYA
J. Soc. Chem. Ind. Japan 1929 - 32 - 490
- 158- T. SMIYA
J. Soc. Chem. Ind. Japan 1931 - 34 - 281 B
- 159- T. SOMIYA
J. Soc. Chem. Ind. Japan 1930 - 33 - 140 B
- 160- T. SOMIYA
J. Soc. Chem. Ind. Japan 1930 - 33 - 174 B
- 161- T. SOMIYA
Chem. News 1928 - 127 - 14
- 162- P. SOUCHAY
Bull. Soc. Chim. 1948 - 143
- 163- H. W. SPIER
Biochem. Z. 1952 - 322 - 467
- 164- F. STOLBA
Z. Anal. Chem. 1864 - 3 - 301
- 165- F. STOLBA
Z. Anal. Chem. 1875 - 14 - 338
- 166- K. E. STUMPF
Handbuch der Analytischen Chemie band II a Springer 1940

- 167- S. T. TALIPOV, I. N. TEODOROVICH
Doklady Acad. Nauk Uzbek S. S. S. R. 1953 - 8 - 32
- 168- S. T. TALIPOV, Z. T. SOFEIKOVA
Tr. Sredneaz Gos. Univ. 1952 - 33 - 91
- 169- I. V. TANANAEV, Y. L. LELCHUK
Doklady Nauk S. S. S. R. 1943 - 41 - 118
- 170- I. V. TANANAEV, I. G. TALIPOV
Zavod. Lab. 1939 - 8 - 23
- 171- H. TOSTERUD
J. Am. Chem. Soc. 1926 - 48 - 1
- 172- P. TRUCHOT
Compt. rend. 1884 - 98 - 1330
- 173- B. C. TYSON, W. H. Mc CURDY , C. I. BRICKER
Anal. Chem. 1961 - 33 - 1640
- 174- D. G. VARTAK, M. B. KABADI
J. Indian Chem. Soc. 1955 - 32 - 351
- 175- G. A. VAUGHAN, J. J. SWITHEN BANK
Analyst. 1965 - 90 - 594
- 176- J. C. WASILEWSKI
Brevet U. S. 3 160 477 janv. 1962
- 177- J. C. WASILEWSKI, P. PEI, J. JORDAN
Anal. Chem. 1964 - 36 - 2131
- 178- J. C. WASILEWSKI, C. D. MILLER
Anal. Chem. 1966 - 38 - 1770
- 179- W. W. WENDLANDT
Thermal Methods of Analysis Interscience 1964
- 180- W. A. R. WILKS
Proc. Soc. Cambridge 1909 - 15 - 76

- 181- H. H. WILLARD, L. L. MERRITT, J. A. DEAN
Instrumental Method of Analysis, Von Norstrand 1958
- 182- H. H. WILLARD, O. B. WINTER
Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 1933 - 5 - 7
- 183- G. WITTIG, C. KREICHER, G. RÜCKERT, P. RAFF
Ann. 1949 - 563 - 110
- 184- G. WITTIG
Angew. Chemie 1950 - 62 A - 23
- 185- V. S. YATLOW
Zhur. Obschei, Khim, 1937 - 7 - 2439
- 186- S. T. ZENCHEL'SKY
Anal. Chem. 1960 - 32 - 289 R
- 187- S. T. ZENCHEL'SKY, P. R. SEGATTO
Anal. Chem. 1957 - 29 - 1856
- 188- S. T. ZENCHEL'SKY, J. PERIALE, J. C. COBB
Anal. Chem. 1956 - 28 - 67

TABLE DES MATIERES

	Page:
CHAPITRE I - Généralités sur l'analyse thermométrique	1
I. 1. - La thermométrie, méthode physicochimique d'analyse	1
I. 2. - Les principales étapes du développement des titrages thermométriques	2
I. 3. - Terminologie	6
I. 4. - Principaux domaines d'application des titrages thermométriques	6
CHAPITRE II - Théorie, Appareillage et mode opératoire des dosages thermométriques	17
II. 1. - Etude théorique des courbes de titrages thermométriques	19
II. 1. 1. - Détermination de la fonction $T = f(t)$	19
II. 1. 2. - Détermination des conditions expérimentales	21
II. 1. 2. 1. - La réaction de titrage est quantitative	24
II. 1. 2. 2. - La réaction de titrage n'est pas quantitative	28
II. 1. 2. 2. 1. - Analogie avec les courbes de titrages linéaires	30
II. 1. 2. 2. 2. - Aspect de la courbe lorsque K a une valeur élevée	30
II. 1. 2. 2. 3. - Pente de la tangente à l'origine	30
II. 1. 3. - Conclusions	33
II. 2. - Appareillage	34
II. 2. 1. - Généralités	34
II. 2. 2. - Burette automatique	36
II. 2. 3. - Enceinte adiabatique de titrage	38
II. 2. 4. - Pont de mesure à thermistances	39

II. 2. 4. 1 - Thermistances	40
II. 2. 4. 1. 1. - Valeur de la résistance d'une thermistance en milieu aqueux	42
II. 2. 4. 1. 2. - Sensibilité en puissance	43
II. 2. 4. 1. 3. - Choix des thermistances	43
II. 2. 4. 2. - Construction du pont de mesure	45
II. 2. 4. 3. - Réponse du pont de mesure	47
II. 2. 5. - Potentiomètre enregistreur	
II. 3. - Exécution des dosages thermométriques	52
II. 3. 1. - Tracé des enthalpogrammes	
II. 3. 2. - Aspect général des enthalpogrammes	53
II. 3. 3. - Exploitation des enthalpogrammes	1
II. 3. 4. - Singularités des enthalpogrammes	
II. 3. 4. 1. - Pente de la première branche	
II. 3. 4. 2. - Crochet du début de dosage	
II. 3. 4. 3. - Pente de la dernière branche	
CHAPITRE III - Dosage thermométrique des acides	
III. 1. - Introduction	
III. 2. - Dosage de l'acide fluosilicique	
III. 2. 1. - Généralités	
III. 2. 2. - Dosage thermométrique de l'acide fluosilicique par la soude	61
III. 2. 3. - Dosage des faibles teneurs d'acide fluosilicique	63
III. 2. 4. - Dosage par la potasse en milieu hydro-alcoolique	65
III. 2. 5. - Dosage par le chlorure de potassium en milieu hydroalcoolique	67
III. 3. - Dosage de l'acide fluorhydrique	67
III. 3. 1. - Généralités	67
III. 3. 2. - Dosage thermométrique de l'acide fluorhydrique	68
III. 3. 3. - Dosage du mélange $\text{HF}-\text{H}_2-\text{SiF}_6$	71
III. 3. 4. - Dosage du fluorure par un sel de calcium	73

III. 3. 5. - Dosage des mélanges d'acides HF + HCl ou d'ions $F^- + Cl^-$ par la méthode du titrant mixte	74
III. 4. - Dosage du mélange acide chloracétique- acide sulfurique	76
III. 4. 1. - Intérêt du problème	76
III. 4. 2. - Dosage en retour par l'acide sulfurique	79
III. 4. 3. - Dosage direct en milieu non aqueux	80
III. 5. - Dosage des mélanges d'acides organiques	84
III. 5. 1. - Dosage de l'acide parahydroxy-benzoïque	84
III. 5. 2. - Dosage de l'acide orthohydroxy-benzoïque (acide salicylique)	87
III. 5. 3. - Dosage du mélange des acides ortho et para hydroxybenzoïque	90
III. 5. 4. - Conclusions sur le dosage des acides hydroxy- benzoïques	93
III. 6. - Conclusions générales sur le dosage des acides	93
CHAPITRE IV - Dosage thermométrique par formation de complexes	95
IV. 1. - Dosage du fluorure de sodium par les sels d'aluminium	97
IV. 1. 1. - Résumé des travaux antérieurs	97
IV. 1. 2. - Composition de la cryolithe	98
IV. 1. 3. - Etude thermométrique de la formation de la cryolithe	99
IV. 1. 4. - Dosage du fluorure de sodium en milieu alcoolique	101
IV. 1. 5. - Dosage du fluorure de sodium par le chlorure d'aluminium en présence de NaCl	103
IV. 1. 6. - Dosage du fluorure de sodium en présence de tampon acétique	105
IV. 2. - Dosage du fluorure de potassium par les sels d'aluminium	106
IV. 2. 1. - Composition des cryolithes potassiques	106
IV. 2. 2. - Titrage du fluorure de potassium par le chlorure d'aluminium en milieu KCl	107

IV. 2. 3. - Titrage du fluorure de potassium par AlCl_3 en milieu NaCl	110
IV. 2. 4. - Titrage du fluorure de potassium par le chlorure d'aluminium dans l'alcool éthylique	112
IV. 2. 5. - Titrage du fluorure de potassium en milieu tamponné $\text{CH}_3 \text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$	114
IV. 2. 6. - Conclusions sur les dosages des fluorures avec le chlorure d'aluminium	117
IV. 3. - Dosage d'un mélange d'amines par formation de complexes	117
IV. 3. 1. - Dosage de l'éthylène diamine par le sulfate de cuivre	117
IV. 3. 2. - Dosage de la diéthylène triamine par le nitrate de cuivre	120
IV. 3. 3. - Dosage de l'éthylène diamine et de la diéthylène triamine en mélange	125
CHAPITRE V - Dosages thermométriques des cations sodium , potassium, béryllium	127
V. 1 - Dosage thermométrique du sodium	129
V. 1. 1. - Le problème du dosage du sodium	129
V. 1. 2. - Utilisation des complexes fluorés pour le dosage du sodium	129
V. 1. 3. - Titrage par le chlorure d'aluminium	130
V. 1. 3. 1. - Essais en présence de tartrate ou de citrate d'ammonium	132
V. 1. 3. 2. - Essais en présence d'acétate d'ammonium	134
V. 1. 3. 3. - Essais en présence de borate d'ammonium	136
V. 1. 4. - Titrage par les acides méthoxyarylacétiques	138
V. 2. - Dosage thermométrique du potassium	140
V. 2. 1. - Le problème du dosage du potassium	140
V. 2. 2. - Dosage thermométrique du potassium par l'acide fluosilicique et les fluosilicates solubles	141
V. 2. 2. 1. - Rappel des travaux antérieurs sur la détermination du potassium sous forme de fluosilicate	141

V. 2. 2. 2. - Chaleur de précipitation du fluosilicate de potassium	141
V. 2. 2. 3. - Réactifs et milieux utilisés	142
V. 2. 2. 4. - Titrages par l'acide fluosilicique en milieu hydroalcoolique	143
V. 2. 2. 4. 1. - Titration en présence d'acide acétique	147
V. 2. 2. 4. 2. - Titration en présence d'acétate de cuivre	149
V. 2. 2. 5. - Titration par le fluosilicate de cuivre	150
V. 2. 2. 6. - Conclusions sur le dosage du potassium par l'acide fluosilicique ou les fluosilicates solubles	153
V. 2. 3. - Dosage thermométrique du potassium par le tétraphénylborate de sodium	153
V. 2. 3. 1. - Rappel des travaux antérieurs sur la détermination du potassium par le tétraphénylborate de sodium	153
V. 2. 3. 2. - Mode opératoire et résultats du titrage thermométrique	154
V. 2. 4. - Conclusions sur le dosage thermométrique du potassium	157
V. 3. - Dosage du béryllium	158
V. 3. 1. - Le problème du dosage du béryllium	158
V. 3. 2. - Dosage thermométrique du béryllium par l'ammoniaque	159
V. 3. 3. - Essais de titration du béryllium par le phosphate monoammonique	163
V. 3. 4. - Dosage du béryllium en présence d'aluminium	165

	Page
CHAPITRE VI - Dosage thermométrique de l'eau	169
VI. 1. - Principes généraux des méthodes de dosage de l'eau	171
VI. 1. 1. - Gravimétrie par perte de poids	171
VI. 1. 2. - Gravimétrie par absorption	172
VI. 1. 3. - Entrainement à la vapeur	172
VI. 1. 4. - Méthodes physiques	172
VI. 1. 5. - Méthodes chimiques	172
VI. 1. 5. 1. - Mesure de volume gazeux	172
VI. 1. 5. 2. - Méthode de Karl FISCHER	173
VI. 1. 5. 3. - Méthodes basées sur des réactions d'hydrolyse	173
VI. 2. - Méthode thermométrique de dosage de l'eau	175
VI. 2. 1. - Travaux antérieurs sur les dosages thermométriques de l'eau	175
VI. 2. 2. - Analyse thermométrique de l'hydrolyse du vanadate de tertiobutyle	176
VI. 2. 2. 1. - Préparation du vanadate de tertiobutyle	177
VI. 2. 2. 2. - Solvants et réactifs	178
VI. 2. 2. 3. - Résultats des dosages thermométriques	180
VI. 2. 2. 4. - Conclusions	186
CONCLUSIONS GENERALES	187
BIBLIOGRAPHIE	193
TABLE DES MATIERES	207

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES
PAR ADSORPTION GAZEUSE

Vu :

Les Membres du Jury

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. A. PÂRIS

J. BRACONNIER

J. CHOPIN

J. BOUSQUET

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le Septembre 1967

LE RECTEUR

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

